



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2011

**Tiago Luís da Costa
Faria**

**Medição Experimental e Modelação de Permuta
Iónica**



**Tiago Luís da Costa
Faria**

**Medição Experimental e Modelação de Permuta
Iónica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Manuel Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Doutora Cláudia Batista Lopes, Pós-Doutoranda do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e à memória dos meus avós.

"If you can't fly then run, if you can't run then walk, if you can't walk then crawl, but whatever you do you have to keep moving forward." by Martin Luther King Jr.

o júri

Presidente

Prof.^a Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade Aveiro

Prof. Doutor Licínio Manuel G. A. Ferreira
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade Aveiro

Doutora Cláudia Batista Lopes
Pós-Doutoranda do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar do Departamento de Química da Universidade Aveiro

agradecimentos

Desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para que esta etapa da minha vida chegasse ao fim com sucesso:

Desde já agradeço aos meus orientadores, Prof. Doutor Carlos Manuel Silva e Doutora Cláudia Lopes, pela oportunidade concedida, pela paciência e pelos ensinamentos no decorrer desta tese.

A todas as pessoas do grupo do Prof. Carlos Manuel, com especial agradecimento ao Mestre Eng.^o Simão Cardoso e ao Mestre Eng.^o José Pedro, pela paciência e ajuda que me proporcionaram no trabalho laboratorial e na modelação.

Não poderia de deixar o meu mais sincero agradecimento a todos os meus amigos, que fizeram este caminho mais fácil, marcado por excelentes momentos académicos. Desde já agradeço aos meus colegas de casa, Daniel ("Nena"), Nuno e Pedro ("Djoy"), aos meus amigos Hélio, Marta, Filipe, Roberto, Hélder V., Hélder S., Helena, Ana Ferreira, César, Carlos ("Zé Milho"), Ivo, Luís, Félix, Hugo Barbosa, Júnior, aos meus afilhados académicos e aos que não foram mencionados, mas que igualmente estiveram presentes no meu percurso.

palavras-chave

Permuta Iónica; Equilíbrio; ETS-4; Mercúrio; Modelação.

resumo

Os titanossilicatos (ETS) microporosos são materiais com reconhecida capacidade de permuta iónica. Nesta dissertação utilizou-se o ETS-4 na remoção de iões Hg^{2+} de soluções aquosas para avaliar e quantificar o seu potencial como descontaminante de águas e efluentes. Mediram-se uma isotérmica e três curvas cinéticas de remoção. O trabalho experimental foi complementado com uma forte componente de modelação, onde se pretendeu avaliar a aplicabilidade dos modelos de NRTL e UNIQUAC no cálculo dos coeficientes de actividade de iões no permutador, uma vez que só se conhecem estudos com Wilson e Margules.

A parte teórica da tese iniciou-se com uma revisão bibliográfica para se identificar e sistematizar os principais modelos e abordagens utilizados na representação e previsão de isotérmicas de equilíbrio. Concluiu-se que os modelos publicados se dividem em três grupos principais: lei de acção das massas, modelos físicos do tipo adsorção e modelos heterogéneos de acção das massas. Este trabalho centrou-se no primeiro grupo. A optimização das constantes de equilíbrio de permuta iónica pode fazer-se pelos métodos de Gaines e Thomas (1953), quando a isotérmica é conhecida em toda a gama de fracções molares, ou de Ioannidis et al (2000), quando tal não acontece. A associação iónica em solução pode ser traduzida pela abordagem de Kester e Pytkowicz.

Na modelação efectuada estimaram-se os desvios à idealidade na solução com as equações de Debye-Hückel e de Pitzer, e na fase sólida com os modelos de Wilson (WL), NRTL, Margules (MG) e UNIQUAC. Obtiveram-se genericamente bons resultados com os quatro modelos: 5.24, 6.28, 6.27 e 6.41%, respectivamente. Apesar de a equação de Margules originar bons resultados, manifesta um comportamento deficiente na zona de concentrações elevadas. No cômputo geral, concluiu-se que as equações de NRTL e UNIQUAC podem ser igualmente adoptadas para representar isotérmicas de permuta iónica.

Relativamente ao trabalho experimental, mediram-se pontos de equilíbrio do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$ e curvas cinéticas de remoção a pH 6. O ajuste do pH foi efectuado com hidróxido de tetrapropilamónio (TPAOH) ou NaOH. O TPAOH foi escolhido, uma vez que se comprovou que o TPA^+ não penetrava nos microporos do ETS-4. Em termos laboratoriais, as soluções de mercúrio(II) foram mantidas em contacto com o ETS-4 sob agitação, a temperatura e pH fixos, recolhendo-se amostras para medir a concentração de Hg^{2+} por espectrofotometria de fluorescência atómica com vapor frio.

A remoção de mercúrio(II) atingiu cerca de 90% em todos os casos, independentemente da base utilizada para fixar o pH, o que comprova a elevadíssima selectividade do titanossilicato para este catião. Observou-se ainda que a cinética de remoção do Hg^{2+} é mais rápida com TPAOH do que com NaOH. Isto deve-se ao facto de a força directriz para a permuta de contra-íões ser muito inferior no segundo caso. A isotérmica obtida foi modelada pela lei da acção das massas segundo as diversas metodologias descritas, tendo-se obtido bons resultados.

keywords

Ion Exchange; Equilibrium; ETS-4; Mercury; Modeling.

abstract

Titanosilicates (ETS) are microporous materials with known ion exchange properties. In this work ETS-4 was used for Hg^{2+} removal from aqueous solutions in order to evaluate and quantify its potential to decontaminate waters and effluents. Laboratory work comprised the obtaining of data for an isotherm plot as well as for three kinetics removal curves. Apart from the experimental activities modeling work was also carried out aiming to determine ion activity coefficients in the exchanger phase from NRTL and UNIQUAC models, since previous works on this subject only considered Wilson and Margules models.

The establishment of the theoretical fundamentals began with a review of the existing literature, so that the main models and approaches for the prediction and representation of the equilibrium isotherms could be identified. From this one, it was concluded that the published models can be sorted in three main groups: law of mass action, physical models treated as an adsorption process and heterogeneous models of mass action. The first group was chosen for this work. The optimization of the ion exchange equilibrium constants can be performed either by Gaines and Thomas methods (1953) when the isotherm is known in whole range of molar fractions, or by Ioannidis et al (2000) when unknown. Ion association in solution can be described by the Kester and Pytkowicz approach.

The modeling comprised the estimation of deviations from ideality in the solution using Debye-Hückel and Pitzer equations, and in the exchanger phase from the Wilson, NRTL, Margules (MG) and UNIQUAC models. Good results were obtained from the four models: 5.24, 6.28, 6.27 and 6.41%, respectively. Though the good results, Margules equation leads to a deficient behavior among the region of high concentrations. Globally, this work allows concluding that both NRTL and UNIQUAC equations are suitable to represent ion exchange isotherms.

In regard to the experimental work, the equilibrium and the kinetic points were obtained for the $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$ system, at pH 6. The pH correction was accomplished with resort to tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) or NaOH. The former was particularly chosen after preparatory experiences having shown that TPA^+ did not penetrate in the ETS-4. Furthermore the solutions of Hg^{2+} were kept in contact with ETS-4 by continuous stirring, at fixed temperature and pH. Finally samples were collected to evaluate the concentration of Hg^{2+} using cold vapour atomic fluorescence spectroscopy.

The removal of Hg^{2+} reached nearly 90% in all cases studied, either with TPAOH or NaOH pH controlling. This evidence shows the very high selectivity of titanosilicate for this cation. In addition it was also observed that the kinetics of Hg^{2+} removal is faster when using TPAOH, due to NaOH leading to a lower driving force for the counter ions exchange. The obtained isotherm was modeled by the law of mass action following different methodologies and led to good results.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
Notação	v
1. Motivação e Estrutura da Tese	1
2. Introdução	4
2.1. Metais no ambiente	5
2.1.1. Mercúrio	5
2.2. Métodos para a remoção de metais em águas	6
2.2.1. Adsorção	7
2.2.2. Biorremediação	8
2.2.3. Biossorção	8
2.2.4. Evaporação	8
2.2.5. Permuta iónica	9
2.2.6. Precipitação química	10
2.2.7. Processos de separação por membranas	11
2.3. Peneiros moleculares	12
2.3.1. Zeólitos	13
2.3.2. Titanossilicatos	14
3. Modelação Matemática da Permuta Iónica	16
3.1. Termodinâmica de soluções de electrólitos	17
3.2. Equilíbrio de permuta iónica	19
3.2.1. Isotérmicas de equilíbrio	20
3.3. Modelos de coeficientes de actividade	21
3.3.1. Coeficientes de actividade na solução	21
3.3.2. Coeficientes de actividade no permutador	25
3.4. Associação iónica	30
4. Metodologia Experimental	32
4.1. Reagentes e ETS-4	33
4.2. Execução experimental	34
4.2.1. Lavagem do ETS-4	34

4.2.2. Lavagem do material.....	35
4.2.3. Procedimento experimental.....	35
4.3. Ensaio analítico.....	37
4.3.1. Avaliação da permuta da base rectificadora com o ETS-4	37
4.3.2. Obtenção da isotérmica e da curva cinética	38
4.3.3. Espectroscopia por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	39
5. Resultados e Discussão	41
5.1. Modelação dos dados da literatura.....	42
5.2. Apresentação e modelação dos dados experimentais	54
5.2.1. Pureza do TPAOH e permuta com o ETS-4	54
5.2.2. Equilíbrio binário	56
5.2.3. Análise de espectros de FTIR do ETS-4	60
6. Conclusões	62
7. Bibliografia	66
Anexo A – Propriedades do Mercúrio.....	Erro! Marcador não definido.
Anexo B – Escala de concentrações	Erro! Marcador não definido.
Anexo C – Conversão de coeficientes de actividade.....	Erro! Marcador não definido.
Anexo D – Método analítico de determinação de sódio em solução	Erro! Marcador não definido.
Anexo E – Método analítico de determinação de mercúrio em águas	Erro! Marcador não definido.
Anexo F – Tabelas com dados da literatura	Erro! Marcador não definido.
Anexo G – Resultados detalhados da modelação	Erro! Marcador não definido.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de permuta iónica entre os contra-íões A^{z_a+} e B^{z_b+} num permutador catiónico cujos grupos fixos negativos estão representados na matriz. Na solução estão representados em simultâneo os co-íões Θ [26].	10
Figura 2 - Divisão dos peneiros moleculares (adaptado de Szostak [37])	13
Figura 3 - Representação esquemática do ETS-4 (Esquerda) [97]. Fotografia adquirida através de SEM do ETS-4 utilizado (Direita) [57].	34
Figura 4 – Esquema da montagem experimental.	36
Figura 5 - Unidade de filtração (à esquerda) e seringa para recolha de uma amostra (à direita).....	36
Figura 6 – Fórmula de estrutura do hidróxido de tetrapropilamónio.	37
Figura 7 - Espectrofotómetro de absorção atómica com atomização por chama.	38
Figura 8 - Espectrofotómetro de fluorescência atómica com vapor frio (CVAFS).	39
Figura 9 - Espectroscópio de infravermelho com transformadas de Fourier.	40
Figura 10 - Equilíbrio da permuta iónica: $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{clinoptilolite}$, 0.05 N, modelado por: ID (\cdots); DH-WL ($--$); PT-WL ($---$). Dados experimentais de Pabalan e Bertetti [84] e Pabalan [85].	44
Figura 11 – Isotérmicas para: (\blacktriangle) $\text{K}^{+}/\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}$, (\blacksquare) $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^{+}/\text{Cl}^{-}$, (\bullet) $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}$ em clinoptilolite a 0.05 N. Modelo: ($---$) WL, ($--$) MG, ($---$) UNIQUAC, e ($- \bullet -$) NRTL. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti [84] e Pabalan [85].	45
Figura 12 - Isotérmicas para: (\blacktriangle) $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^{+}/\text{Cl}^{-}$ e (\bullet) $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^{-}$ em Amberjet 1200H a 0.05 N. Modelo: ($---$) WL, ($--$) MG, ($---$) UNIQUAC, e ($- \bullet -$) NRTL. Dados experimentais de Vo e Shallcross [101].	46
Figura 13 - Isotérmicas para: (\blacktriangle) $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}$ e (\bullet) $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}$ em Amberlite IR-120 a 0.05 N. Modelo: ($---$) WL, ($--$) MG, ($---$) UNIQUAC, e ($- \bullet -$) NRTL. Dados experimentais de Valverde et al. [102].	46

Figura 14 – Isotérmica do sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{clinoptilolite}$ para: (■) 0.005 N, (▲) 0.05 N e (●) 0.5 N. Modelo: (—) WL, (— —) MG, (---) UNQUAC, e (— • —) NRTL. Dados experimentais de Vo e Shallcross [101].	47
Figura 15 – Isotérmica para o sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{H}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$ a 0.1 N. Resultados da modelação: (—) ID, (—) WL, (— —) MG, (---) UNQUAC e (— • —) NRTL. Dados experimentais de Carmona et al. [103].	49
Figura 16 – Coeficientes de actividade do Cr^{3+} e H^+ na solução contendo NO_3^- , para uma concentração fixa de 0.1 N, calculados pelo modelo de PT.	50
Figura 17 – Coeficientes de actividade do Cr^{3+} e H^+ na resina Amberlite IR-120, em função da fracção molar de Cr^{3+} , calculados pelos modelos de (—) NRTL e (— —) WL.	51
Figura 18 – Ajuste polinomial necessário para o cálculo da constante de equilíbrio de permuta iónica pelo método de GT para o sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{Amberjet 1200H}$. Dados experimentais de Vo e Shallcross (2005) [101].	52
Figura 19 – Constantes de equilíbrio calculadas pelo método de Ioannidis et al. para os sistemas: (□) $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{Amberjet 1200H}$, (▽) $\text{K}^+/\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{clinoptilolite}$, e (○) $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{clinoptilolite}$. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti [84] e Pabalan [85].	53
Figura 20 – Equilíbrio da permuta iónica para o sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{H}^+/\text{Amberlite IR-120}$ [102]. Resultados previstos vs resultados otimizados para (●) WL, (Δ) MG, (□) NRTL e (▼) UNQUAC.	54
Figura 21 – Concentração de sódio em solução para uma massa de ETS-4 igual a 15.424 mg.	55
Figura 22 - Concentração de sódio em solução para uma massa de ETS-4 igual a 16.657 mg.	55
Figura 23 - Concentração de sódio em solução com e sem lavagem de ETS-4.	56
Figura 24 - Evolução da concentração ao longo do tempo com uma massa de ETS-4 de 25.115 mg.	57
Figura 25 - Evolução da concentração ao longo do tempo com uma massa de ETS-4 de 40.451 mg.	57
Figura 26 – Isotérmica para o equilíbrio do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$ (○). Resultados da modelação: (—) WL, (---) UNQUAC e, (— • —) NRTL.	58
Figura 27 – Curva de remoção de Hg^{2+} em solução em função do tempo.	59
Figura 28 – Comparação dos resultados de remoção utilizando TPAOH e NaOH.	60

Figura 29 – Espectros de FTIR do ETS-4.	60
Figura 30 – Modelo esquemático do espectrofotómetro de absorção atómica com a atomização por chama[107].....	Erro! Marcador não definido.
Figura 31 – Modelo do CVA-FS utilizado na determinação das concentrações de mercúrio [99].....	Erro! Marcador não definido.

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades do ETS-4 usado na remoção de mercúrio(II) .	34
Tabela 2 - Condições experimentais.	38
Tabela 3 – Resultados obtidos por diferentes modelos para o sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Clinoptilolite}$ a 0.05 N. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti e Pabalan .	44
Tabela 4 - Resultados obtidos por diferentes modelos para o sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{clinoptilolite}$ a 0.005 N, 0.05 N e 0.05 N. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti e Pabalan .	48
Tabela 5 – Resultados obtidos para o sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{H}^{+}/\text{NO}_3^{-}/\text{Amberlite IR-120}$. Dados experimentais de Carmona et al. .	49
Tabela 6 – Resultados obtidos por o sistema binário $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{clinoptilolite}$ usando diferentes modelos de coeficiente de actividade no permutador, com e sem associação iónica. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti e Pabalan .	51
Tabela 7 - Parâmetros calculados para a isotérmica do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^{+}$ com ETS-4.....	58
Tabela 8 – Propriedades do Mercúrio .	Erro! Marcador não definido.
Tabela 9 - Conversão entre diferentes escalas de concentração.	Erro! Marcador não definido.
Tabela 10 - Conversão entre coeficientes de actividade assimétricos em diferentes escalas de concentração. .	Erro! Marcador não definido.
Tabela 11 – Sistemas de permuta iónica estudados neste trabalho.	Erro! Marcador não definido.
Tabela 12 – Dados dos parâmetros do modelo de Pitzer para os sistemas acima estudados .	Erro! Marcador não definido.
Tabela 13 – Parâmetros binários e ternários do modelo de Pitzer .	Erro! Marcador não definido.
Tabela 14 – Parâmetros estruturais da equação de UNIQUAC .	Erro! Marcador não definido.
Tabela 15 – Constantes da correlação de Kester e Pytkowicz .	Erro! Marcador não definido.

Tabela 16 – Resultados de equilíbrio calculados por diferentes modelos. Os desvios à idealidade na solução foram estimados pelo modelo de Pitzer.**Erro! Marcador não definido.**

Tabela 17 – Resultados de equilíbrio calculados por diferentes modelos. Os desvios à idealidade na solução foram estimados pelo modelo de Debye-Hückel.**Erro! Marcador não definido.**

Notação

a_i	Actividade da espécie i na solução	
\bar{a}_i	Actividade da espécie i no permutador	
A	Contra-íão na solução	
\bar{A}	Contra-íão no sólido	
A_γ	Coeficiente de Debye- Hückel	$\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$
A_ϕ	Coeficiente de Debye-Hückel para coeficiente osmótico	$\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$
A_{ij}	Parâmetro de interacção i - j do modelo de Margules	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
B	Contra-íão na solução	
\bar{B}	Contra-íão no permutador	
$B_{ij}; B'_{ij}$	Parâmetros do modelo de Pitzer	
b	Parâmetro empírico do modelo de Pitzer	
c_i	Concentração molar da espécie i	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$C_{ij}; C^\Phi_{ij}$	Parâmetros do modelo de Pitzer	
e	Carga do electrão	C
F	Função na equação de Pitzer	
g^E	Energia de Gibbs em excesso	J
g_{ij}	Parâmetro energético característico da interacção i - j do modelo de NRTL	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
I	Força iónica	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Molal)
K_B^A	Constante de equilíbrio	
K_{aB}^A	Constante de selectividade corrigida	
K_c	Constante de selectividade	
K_S^{MX}	Constante de estabilidade de associação iónica	
k	Constante de Boltzmann	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
M	Massa molar	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m	Molalidade	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Molal)
N_A	Constante de Avogadro	mol^{-1}
n_i	Número de moles da espécie i	mol
n_s	Número de moles do solvente s	mol
n_c	Número de contra-íões. Número de componentes	
n_{solv}	Número de solventes	
q	Parâmetro de área de UNIQUAC	
r	Parâmetro de volume de UNIQUAC	
R	Constante universal dos gases perfeitos	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	Temperatura absoluta	K

u_{ij}	Parâmetro de interacção i - j do modelo UNIQUAC	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
V	Volume de solução	dm^3
v_i	Volume molar da espécie i	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_i	Fracção iónica da espécie i na solução	
X_i	Fracção iónica equivalente da espécie i na solução	
y_i	Fracção iónica da espécie i no permutador	
Y_i	Fracção iónica equivalente da espécie i no permutador	
z	Número de coordenação do modelo UNIQUAC	
z_i	Carga da espécie i	

Índices

a	Anião
c	Catião; Componentes; Molaridade
i, j, k, l	Espécies iónicas
m	Molalidade
$s; \text{solv}$	Solvente
x	Fracção molar

Expoentes

c	Molaridade
<i>Calc.</i>	Variável calculada
<i>comb</i>	Termo combinatorial
<i>Exp.</i>	Valor experimental
m	Molalidade
<i>res</i>	Termo residual
x	Fracção molar
\circ	Estado padrão

Letras gregas

γ_i	Coefficiente de actividade molal assimétrico da espécie i na solução	
$\bar{\gamma}_i$	Coefficiente de actividade racional simétrico da espécie i no permutador	
μ_i	Potencial químico da espécie i na solução	
$\bar{\mu}_i$	Potencial químico da espécie i no permutador	
ξ_i	Medida de concentração da espécie i	
ε_0	Permeabilidade no vácuo	$\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
ε	Constante dieléctrica do solvente	$\text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
ρ	Massa volúmica do solvente	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
β	Coefficiente de interacção catião-anião de Pitzer	
α_i	Distância de maior aproximação do ião i na equação de	\AA

	Debye-Hückel	
δ_i	Parâmetro característico do ião na equação de Debye-Hückel	
$\beta_{CA}^{(0)}; \beta_{CA}^{(1)}$	Parâmetros característicos do modelo de Pitzer	
$\beta_{CA}^{(2)}$		
Ψ	Parâmetro de interações catião-catião-anião e anião-anião-catião do modelo de Pitzer	
$\Phi; \Phi'$	Parâmetros de interações de iões de sinais iguais do modelo de Pitzer	
Λ_{ij}	Parâmetro de interacção de Wilson	
λ_{ij}	Parâmetro energético característico da interacção i - j do modelo de Wilson	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
α_{ij}	Parâmetro do modelo de NRTL relacionado com a não aleatoriedade da mistura	
ϕ_i	Fracção de volume do componente i	
θ_i	Fracção de área superficial do componente i	

Lista de Acrónimos

AARD	Média dos desvios relativos absolutos
CVAFS	Espectrometria de fluorescência atómica com vapor frio
DH	Debye-Hückel
EIAPO	Metalaluminofosfato
ETS	Engelhard Titanium Silicate
FAAS	Espectrometria de absorção atómica com atomização por chama
ID	Ideal
IO	Ioannidis et al.
GT	Gaines e Thomas
MeAPO	Metalaluminofosfato
MeAPSO	Metalosilicoaluminofosfato
MG	Margules
NRTL	NonRandom Two-Liquid
PT	Pitzer
SAPO	Silicoaluminofosfato
UNIQUAC	<i>UNI</i> versal <i>QU</i> asi- <i>C</i> hemical
WL	Wilson

1. Motivação e Estrutura da Tese

As políticas ambientais são cada vez mais restritivas em relação aos poluentes tóxicos, tendo vindo a diminuir os seus limites máximos de concentração quer nos efluentes quer em emissões atmosféricas. Para satisfazerem esta exigência, as indústrias devem ajustar os seus processos produtivos, adoptando procedimentos que reduzam ou eliminem a geração de resíduos tóxicos. Neste âmbito, as tecnologias de tratamento desempenham um papel importante no controlo das emissões para o ambiente e na descontaminação de efluentes e de águas residuais.

O objectivo principal deste trabalho é o estudo teórico e experimental da permuta iónica, como processo de separação privilegiado a aplicar na remoção de iões em solução, em particular, na remoção de catiões mercúrio(II) de solução aquosas, utilizando o titanossilicato ETS-4. Nesse sentido, definiram-se os seguintes objectivos:

- 1) Efectuar uma revisão bibliográfica aprofundada do equilíbrio de permuta iónica, de forma a identificar e sistematizar os principais modelos e abordagens existentes na literatura.
- 2) Calcular o equilíbrio de permuta iónica por diferentes modelos da literatura, para sistemas binários.
- 3) Investigar a aplicabilidade dos modelos de NRTL e UNIQUAC na previsão de coeficientes de actividade no permutador, uma vez que praticamente só são utilizadas as equações de Wilson e Margules (estas últimas mais raramente).
- 4) Utilizar como base rectificadora do pH das soluções o hidróxido de tetrapropilamónio, que não introduz nenhum cation permutador. Comparar estes resultados com os obtidos em experiências em que se escolheu hidróxido de sódio para o mesmo fim.
- 5) Estudar o equilíbrio binário do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$. Medir pontos experimentais para uma isotérmica e modelar os resultados.
- 6) Medir curvas cinéticas de remoção do Hg^{2+} ao longo do tempo, avaliando, juntamente com os resultados anteriores, o potencial e a selectividade do ETS-4 como agente para a descontaminação de águas.

A estrutura desta tese compreende um total de sete capítulos. Neste capítulo apresenta-se a motivação do trabalho e os objectivos principais a atingir. Seguidamente faz-se uma breve introdução à contaminação provocada pelo mercúrio, aos principais métodos de tratamento de efluentes, com destaque para a permuta iónica, e aos peneiros moleculares.

O Capítulo 3 concentra-se na modelação matemática do equilíbrio de permuta iónica. No Capítulo 4 expõe-se a metodologia experimental utilizada na realização deste trabalho, seguindo-se, no Capítulo 5, a apresentação e discussão dos resultados experimentais e da modelação efectuada com dados da literatura. Por último, seguem-se as principais conclusões no Capítulo 6, enquanto no Capítulo 7 se apresenta a bibliografia utilizada na realização desta dissertação. Para Anexo remeteram-se as propriedades do mercúrio, a conversão de escalas de concentração e coeficientes de actividade, os fundamentos de espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama, fundamentos de espectrometria de fluorescência atómica com vapor frio e as Tabelas com os dados da literatura e os valores dos parâmetros dos modelos utilizados nesta dissertação.

2. Introdução

A água é um recurso natural essencial à vida, utilizado em larga escala devido à importância que exerce no quotidiano humano. Devido a este facto e à sua crescente contaminação por metais, consequência da industrialização, urbanização e de outras fontes antrópicas, a União Europeia transpôs, a 23 de Outubro de 2000, a Directiva 2000/60/CE que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água [1]. No artigo 16 desta directiva está regulamentada a emissão de substâncias químicas prejudiciais para os seres humanos e para o ambiente. A lista de substâncias perigosas prioritárias (2455/2001/CE) foi adoptada em 20 de Novembro de 2001. Nessa lista, o mercúrio encontra-se classificado como “substância perigosa prioritária” e, portanto, está sujeito à eliminação progressiva nas descargas, emissões e perdas [2].

2.1. Metais no ambiente

Os metais são conhecidos pela sua elevada toxicidade e carcinogenicidade e, dada a sua tendência a acumularem-se nos organismos vivos, entram na cadeia alimentar humana, causando sérios distúrbios e doenças graves. Tais efeitos tornam a sua presença no meio ambiente preocupante e indesejada.

2.1.1. Mercúrio

O mercúrio, Hg, é o elemento químico com o número atómico 80 e massa atómica relativa de 200.59, é um metal inodoro e pertencente ao grupo 12 (II B) da Tabela periódica. O símbolo do mercúrio, Hg, deriva da palavra latina *hydrargyrum*, que significa prata líquida. Ao contrário dos outros dois elementos do grupo 12, zinco e cádmio, o mercúrio apresenta dois estados de oxidação, o mercuroso, Hg^+ , e o mercúrico, Hg^{2+} [3]. No Anexo A encontram-se, mais detalhadamente, as propriedades químicas e físicas do mercúrio.

O mercúrio é o único metal líquido à temperatura ambiente, encontrando-se em depósitos naturais de minérios contendo outros elementos [4]. A forma mais comum de encontrar mercúrio é sob a configuração de HgS [3, 5, 6]. Este elemento não é muito abundante, pois a proporção de mercúrio na crosta terrestre é apenas de, aproximadamente, 0.5 mg Kg^{-1} [7].

O mercúrio é amplamente utilizado em laboratório, como componente de termómetros, barómetros, bombas de difusão, entre muitos outros instrumentos. Tem ainda outras

aplicações, tais como, pesticidas, preparações dentárias, produção de cloro e soda cáustica, baterias, tintas e como catalisador [4, 8, 9].

Este metal não tem nenhuma função biológica conhecida e é altamente tóxico para os seres humanos. Desconhece-se algum efeito benéfico do elemento para a saúde do Homem, pelo contrário, todas as moléculas e iões que contêm o elemento e que podem entrar no organismo são tóxicos [8, 9]. As libertações de mercúrio para o ambiente, por acção humana, têm diversas fontes, tais como, actividade mineira, queima de combustíveis fósseis e efluentes industriais. Segundo a Agency for Toxic Substances and Disease Registry [10], o mercúrio é considerado a terceira substância mais tóxica. A exposição humana a este metal deve-se, principalmente, à ingestão e inalação de mercúrio elementar e metilmercúrio (MeHg), que em concentrações muito elevadas causa, por exemplo, lesões cerebrais, irritação pulmonar e em casos extremos pode causar alterações genéticas e morte [3, 8].

Neste sentido, os diversos países têm-se debruçado em políticas ambientais mais restritivas. Em Portugal, já existe há alguns anos um quadro legislativo que impõe limites de descargas de metais tóxicos para o ambiente, sendo o valor limite de descargas de mercúrio $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ em águas residuais, como disposto no Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, e o valor máximo admissível em águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano é de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, como disposto no Anexo I do mesmo documento.

2.2. Métodos para a remoção de metais em águas

O aumento da concentração de certos metais tóxicos no ambiente tem promovido o estudo de diversas metodologias de remoção dos seus iões metálicos em águas residuais. Desta forma, o homem tem desenvolvido processos de tratamento cada vez mais complexos e eficazes para prevenir e controlar a poluição provocada pela actividade humana. O objectivo primordial no tratamento de águas residuais é eliminar ou reduzir de uma forma acentuada os contaminantes, para níveis que não causem efeitos adversos no homem ou no ambiente receptor.

Os processos tradicionais de remoção compreendem a adsorção, evaporação, permuta iónica, precipitação química, processos de separação por membranas e alguns mais

recentes, como a biorremediação e a bioadsorção [11, 12]. Seguidamente abordar-se-á mais pormenorizadamente os métodos enunciados.

2.2.1. Adsorção

A adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura por adição de um agente separador sólido. O sólido toma a designação de adsorvente e o soluto ou solutos denominam-se de adsorvatos. O adsorvente mais utilizado é o carvão activado, devido à sua porosidade que resulta numa elevada área superficial [13]. Este processo envolve a transferência e distribuição de um ou mais solutos entre uma fase fluida e sólida até ser estabelecido o equilíbrio entre as fases. Na adsorção, um componente particular é acumulado na superfície ou interface entre duas fases, como resultado da combinação de factores físicos e químicos [14]. Quando uma substância na fase fluída (líquido ou gás) apresenta um elevado potencial químico comparativamente ao da superfície da fase sólida ocorre adsorção. O equilíbrio termodinâmico deste sistema leva a que a substância migre para o nível mais baixo de energia [15].

Consoante a natureza das forças envolvidas na adsorção, esta divide-se em química e física. A adsorção física é um processo reversível que ocorre quando as forças intermoleculares de atracção fluido-sólido são maiores que as forças entre as moléculas do próprio fluido. As forças de Van der Waals são predominantes, e não existe alterações químicas das moléculas adsorvidas, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza do calor de condensação, no caso dos gases, e de humedecimento, no caso de líquido [16]. A adsorção química ou quimissorção é irreversível e exibe elevada energia de adsorção, pois o adsorvato forma ligações fortes, de natureza química, como, por exemplo, ligações covalentes dativas e electrostáticas, localizadas nos centros activos do adsorvente. A maior parte dos fenómenos de adsorção resultam de combinações de várias forças, as quais influenciam os diferentes tipos de adsorção, interagem e levam à concentração de um dado soluto numa interface [15].

A adsorção é reconhecida como um método eficaz e económico no tratamento de efluentes. Este processo oferece flexibilidade de design e operação e, em muitos casos, produz um efluente tratado de elevada qualidade. Adicionalmente, a adsorção caracteriza-se por ser um processo reversível, dado que os adsorventes podem ser regenerados pelo processo de dessorção [13].

2.2.2. Biorremediação

Biorremediação consiste no controlo e na manipulação de processos biológicos, geralmente microbianos, realizado “in situ” de forma a se conseguir uma elevada taxa de degradação dos poluentes. Este processo pode ser efectuado através da utilização de bactérias, fungos ou eventualmente plantas que degradam ou reduzem a toxicidade das substâncias a remover do ambiente [17].

2.2.3. Biossorção

O processo de biossorção envolve uma fase sólida (sorvente ou biossorvente; material biológico) e uma fase líquida (solvente; normalmente água), contendo uma espécie dissolvida para ser sorvida (sorvato; iões metálicos). Devido à maior afinidade do sorvente para a espécie de sorvato, este é atraído, ligando-se por diferentes mecanismos. O processo continua até o equilíbrio ser estabelecido entre a quantidade de espécies ligadas ao sólido e sua porção remanescente na solução. O grau de afinidade sorvente para o sorvato determina sua distribuição entre as fases sólida e líquida [18, 19]. A biossorção de metais pode ter lugar, por exemplo, em células vivas ou mortas e tem particular interesse na remoção e recuperação de iões metálicos tóxicos ou valorizáveis [15, 20]. Muitos microrganismos são capazes de acumular metais provenientes de soluções aquosas, por um número de diferentes processos tais como, sorção, ligação às paredes das células e encapsulação extracelular, precipitação e reacções de oxidação-redução [21]. Esta capacidade para fixar e para retirar os metais dos meios aquáticos é uma consequência da presença de numerosos grupos funcionais na superfície da biomassa, entre os quais, grupos acetamidas da quitina, grupos amino, amido, sufridinas e carboxílicos das proteínas e grupos hidroxílicos dos polissacáridos [17, 22]. Algumas das vantagens deste processo passam pelo baixo custo dos biossorventes, capacidade de regeneração, minimização na utilização de produtos químicos e alta eficiência [18, 19]. As principais desvantagens estão relacionadas com a saturação prematura da biomassa limitando a sorção [23, 24].

2.2.4. Evaporação

Este processo consiste na evaporação de águas residuais contendo metais pesados, de modo a eliminar a água sob a forma de vapor e assim concentrar o ião metálico,

possibilitando a sua recuperação e reutilização. É um processo utilizado à escala industrial, recorrendo a um evaporador ou por destilação em vácuo e é adequado para a grande maioria dos sistemas que geram águas residuais contaminadas, excepto para aqueles em que ocorre deterioração química após o seu uso, como consequência da retenção de todos os constituintes da água residual no produto concentrado [15, 17].

Na recuperação por evaporação, todos os constituintes não-voláteis da água residual são retidos no produto concentrado. Na prática, esta tem sido a maior desvantagem da recuperação evaporativa, já que a progressiva acumulação de impurezas provoca a descoloração ou perda de resistência à corrosão nos revestimentos dos equipamentos [15].

Este processo tem sido utilizado na recuperação de muitos metais dependendo da sua atractividade e do valor comercial do metal em análise. A evaporação apresenta, geralmente, custos de operação baixos mas tem elevados custos energéticos que podem ser reduzidos pela utilização de evaporadores de efeito múltiplo implicando, no entanto, maiores custos de investimento [15, 17].

2.2.5. Permuta iónica

A permuta iónica tem sido amplamente utilizada, para remoção de metais de águas residuais, visto apresentar bastantes vantagens, tais como, elevada capacidade de tratamento, elevada remoção e cinética rápida [13].

A permuta iónica é um processo em que os cátions ou aniões de uma solução aquosa são permutados estequiometricamente com os cátions ou aniões de um sólido, o permutador iónico, obedecendo a uma relação de equilíbrio. Os cátions comutam com cátions e os aniões permutam com outros aniões, e assim a electroneutralidade das fases sólida e líquida é mantida. Este processo é reversível, cinético e selectivo [3].

Uma representação simples do processo de permuta iónica está esquematizada a seguir:



onde A^{z_A} e B^{z_B} representam os contra-íões, z_A e z_B são as valências electroquímicas dos íões e a barra transversal indica as espécies na fase sólida. Quando o processo decorre, os íões A^{z_A} e \overline{B}^{z_B} permutam entre si e recebem a designação de contra-íões; os íões complementares em solução, cuja carga tem o mesmo sinal dos grupos fixos do sólido,

designam-se por co-íões. O exemplo ilustrado na Figura 1 é de um permutador catiónico [25].

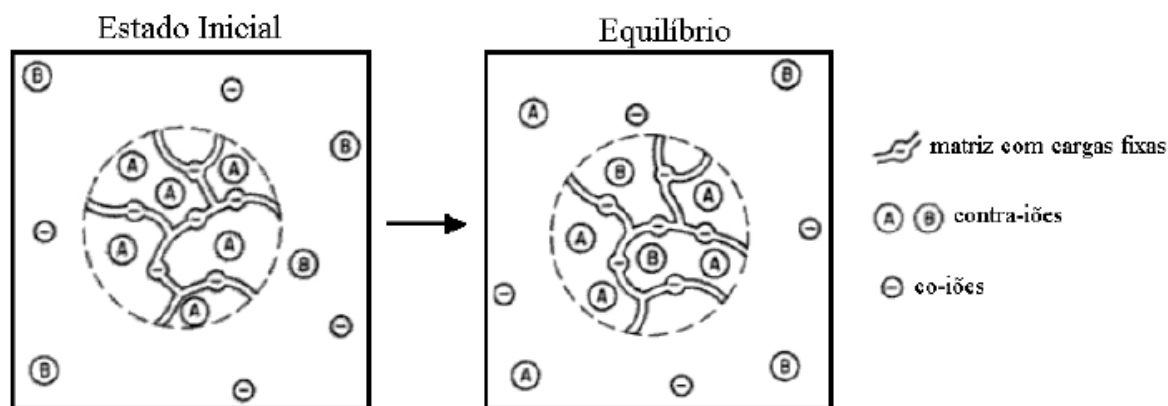


Figura 1 - Esquema de permuta iónica entre os contra-íões A^{+1} e B^{+2} num permutador catiónico cujos grupos fixos negativos estão representados na matriz. Na solução estão representados em simultâneo os co-íões Θ [26].

A diversidade de materiais com capacidade permutadora é variadíssima, podendo-se enumerar, permutadores iónicos minerais, sintéticos inorgânicos, certos carvões e resinas. As resinas orgânicas são os permutadores mais utilizados neste processo. A capacidade permutadora está relacionada com a natureza da resina, devendo-se ao número de grupos iónicos fixos presentes na estrutura tridimensional de cadeias de hidrocarbonetos. Estes grupos são usualmente designados por grupos ionogénicos, isto é, são grupos que estão ionizados ou são ionizáveis, originando íões fixos e contra-íões móveis. As resinas de permuta iónica são, geralmente, sólidos esféricos ou granulados, com uma estrutura tridimensional macroporosa reticulada. Esta estrutura torna a resina insolúvel em água e/ou em solventes polares [3, 25-28] .

A aplicação primordial da permuta iónica foi no amaciamento e na desionização da água. No entanto, actualmente, este tipo de processo é utilizado no tratamento de água, purificação de químicos, separação de aminoácidos, galvanização, aplicações hidrometalúrgicas, processamento de alimentos e fármacos [3, 28].

2.2.6. Precipitação química

A precipitação química é o método predominante no tratamento de águas residuais contaminadas por metais. A sua vantagem assenta na simplicidade do tratamento, aliada ao baixo custo relativamente aos restantes processos. No entanto, no final do tratamento ainda se obtêm concentrações consideráveis de metais, na ordem dos miligramas por litro [29-31].

Este método baseia-se no princípio de que determinados compostos dos metais são insolúveis em solução aquosa a um determinado pH. Para implementar esta técnica é usual recorrer à adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou de cálcio (Ca(OH)_2) a fim de precipitar os metais por ajuste de pH. No entanto, a utilização de H_2S também é frequente. Para além dos hidróxidos de sódio e de cálcio, também o hidróxido e o óxido de magnésio podem ser utilizados na precipitação de elementos potencialmente tóxicos, tais como: cádmio, crómio, cobre, ferro, magnésio, zinco, chumbo, níquel e arsénio. Apesar de este método ser bastante eficaz tem como produto final resíduos sólidos perigosos, podendo estes serem removidos da água através de sedimentação ou filtração. A água tratada é então decantada e adequadamente descarregada ou reutilizada [13, 32].

2.2.7. Processos de separação por membranas

Este tipo de processo de remoção de metais permite concentrar os poluentes, existindo actualmente, uma vasta variedade de membranas capazes de remover contaminantes, de forma extremamente eficaz e de fácil operação. Dentro deste tipo de processos pode-se destacar a osmose inversa, a electrodialise e a electrolise [13, 18, 33].

A osmose inversa é uma técnica que se baseia na aplicação de pressões elevadas a uma solução aquosa contaminada, obrigando a água passar por uma membrana semi-permeável e selectiva, excluindo os solutos iónicos, para uma região de solução diluída. Com o decorrer do processo, a água contaminada fica progressivamente mais concentrada em metais. A água que tenha sido sujeita ao processo de osmose pode ser reciclada e os metais recuperados [15, 17].

Este processo tem a vantagem de não ser necessário a adição de reagentes químicos à água e pode-se reutilizar os metais, eliminando as respectivas emissões para o ambiente. As grandes desvantagens são o preço elevado do equipamento e especificidade. Os valores de pH e temperatura, bem como interacções químicas com constituintes do efluente, poderão alterar as características da superfície da membrana, o que se traduz numa baixa qualidade do permeado ou mesmo na ocorrência de uma ruptura prematura da membrana [15].

A utilização deste processo permite obter efluentes finais com níveis de concentração de metais muito baixos apresentando, no entanto, custos de operação e de investimento muito elevados [15, 17].

A electrodiálise é um processo baseado na permeação selectiva de iões metálicos de uma solução para outra, através de uma membrana, sob a influência de uma diferença de potencial. A força directriz do processo resulta de efeitos combinados dos gradientes de concentração e de campo eléctrico. Uma célula de electrodiálise é constituída por três compartimentos, separados por duas membranas de permuta iónica. Uma das membranas é de permuta aniónica, só permitindo a passagem de aniões, enquanto a outra membrana é de permuta catiónica, permitindo somente a passagem de catiões. Este método apresenta como vantagens a elevada selectividade das membranas, a baixa resistência eléctrica e a grande estabilidade química, térmica e mecânica [34]. A principal desvantagem prende-se com questões energéticas que limitam a sua aplicabilidade [17].

A electrólise consiste no uso de uma célula electroquímica que permite reduzir os metais ao seu estado de oxidação nulo. A célula é formada por dois eléctrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo), que são mantidos a um dado potencial por intermédio de uma fonte externa de energia. Os iões em solução são atraídos para os eléctrodos devido a forças electrostáticas entre cargas opostas. No caso dos metais, os iões são positivos e migram para o cátodo, onde são reduzidos ao estado de oxidação nulo. As células electroquímicas oferecem vantagens que tornam este processo uma boa opção na remoção de metais. O metal que é recolhido de uma célula electroquímica pode ainda ser reciclado e, em elevadas concentrações de metal, a sua remoção pode ser feita numa única etapa [15].

2.3. Peneiros moleculares

Em 1932, por J.W. McBain [35], introduziu-se no mundo científico o conceito de peneiro molecular, aplicado a materiais que apresentem adsorção selectiva [36]. McBrain propôs que, para que um material seja considerado peneiro molecular, é necessário que a sua rede cristalina consiga separar componentes de uma mistura com base no tamanho molecular e na forma. Apenas duas classes de peneiros moleculares eram conhecidos quando McBain estendeu a sua definição: os zeólitos e alguns carvões microporosos [37].

Szostak [37] propôs uma classificação para os peneiros moleculares, que se encontra dividida em quatro grandes classes, e subsquentes subclasses, como se pode verificar na Figura 2. Esta classificação foi efectuada com base na composição química dos materiais e

não no seu tipo de estrutura, pois muitos são estruturalmente similares. No entanto, só os aluminossilicatos devem de ser chamados de zeólitos [36].

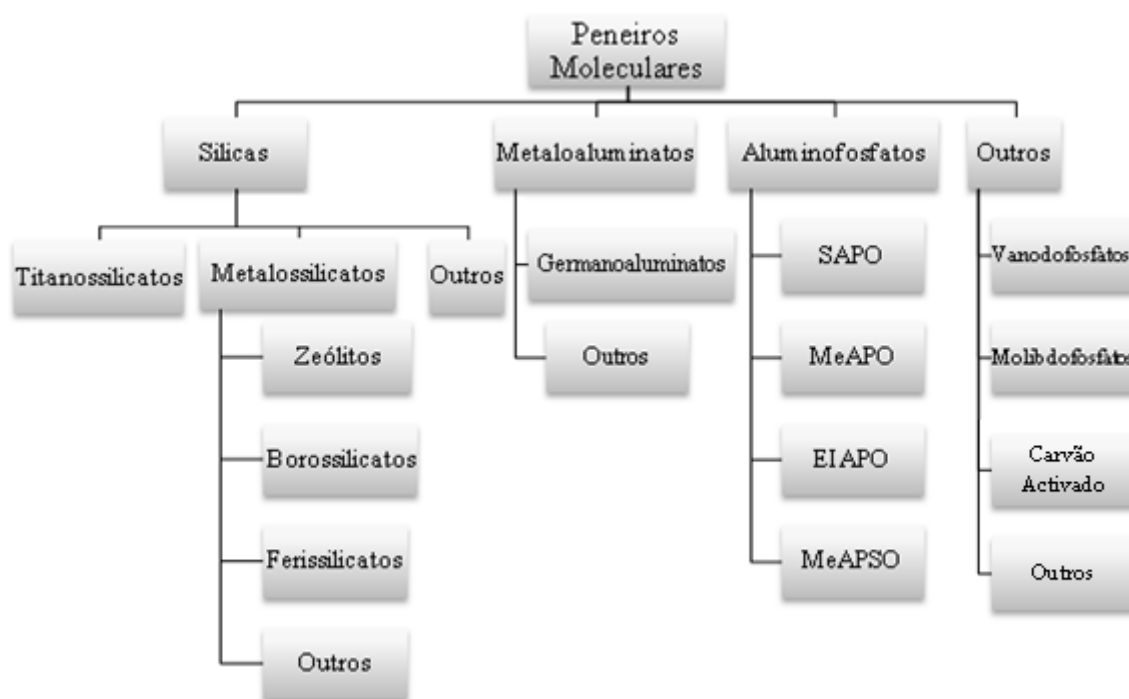


Figura 2 - Divisão dos peneiros moleculares (adaptado de Szostak [37])

Estes tipos de materiais inorgânicos, zeólitos e peneiros moleculares, têm grande importância e potencial tecnológico, nomeadamente, como catalisadores com selectividades de forma, como adsorventes e permutadores iónicos [36].

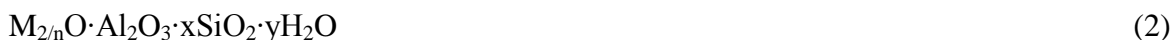
2.3.1. Zeólitos

O primeiro zeólito natural, *stilbite*, foi descoberto em 1756 pelo mineralogista sueco A.F. Cronstedt quando, ao aquecer um silicato desconhecido, observou vapor de água a sair do mineral. Este resultado levou-o a denominar os minerais que se comportavam desta forma, como zeólitos, termo que deriva do grego “zeo” – ferver, e “lithos” – pedra [36]. A *stilbite*, descoberto por Cronstedt, consistia num aluminossilicato hidratado [38, 39].

Os zeólitos são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos contendo elementos dos grupos I e II, especificamente, metais alcalinos como sódio, potássio, rubídio e cério, e os alcalino-terrosos, tais como, magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Quando os zeólitos são sintetizados podem-se utilizar, para além dos elementos já mencionados, outros catiões inorgânicos, como, por exemplo, lantânio e cobre [38].

Estes materiais apresentam uma estrutura tridimensional aberta, construída a partir de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados entre si pelos vértices, partilhando todos os oxigénios, formando cavidades e canais de dimensões moleculares [36, 40, 41].

Os zeólitos podem ser representados pela seguinte expressão empírica:



Sendo M um catião de valência n, do grupo I ou II, tal como dito anteriormente. No entanto, existem outros iões metálicos, não metálicos, e orgânicos que também podem ser utilizados para compensar a carga da rede. O termo x é, geralmente, igual ou superior a 2 visto que o tetraedro AlO_4 está unido apenas ao tetraedro SiO_4 ; e “y” é o número de moléculas de água em posições fora do esqueleto [36, 38].

Os zeólitos apresentam propriedades que os permitem ser utilizados em processos de adsorção selectiva, permuta iónica e catálise. Os catiões, presentes na estrutura dos zeólitos, podem permutar com iões presentes numa solução de sais. Em catálise heterogénea, os zeólitos têm grande aplicação dado que apresentam sítios activos uniformemente distribuídos no sólido [11, 40-42].

2.3.2. Titanossilicatos

Os titanossilicatos podem ser encontrados na natureza ou podem-se sintetizar laboratorialmente, e formam uma importante classe de materiais tridimensionais. Estes materiais são constituídos por titânio e silício, estando presentes na natureza em minerais e, normalmente, são estruturas de fases densas, i.e., não microporosas, em que o titânio adopta uma geometria de coordenação octaédrica, e o silício encontra-se em geometria tetraédrica, como por exemplo a *ramsayite* ou *lorenzite* ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$) [40, 41]. No entanto, existem alguns minerais cujas estruturas são formadas por redes 3D abertas, com propriedades de peneiros moleculares, todavia, estes são bastantes escassos [36].

Entre estes materiais, pode-se destacar, como exemplo, a *zorite* um titanossilicato natural descoberto por Mer'kov et al. [43], na Rússia, em pequenas quantidades. Trata-se de um titanossilicato alcalino, de fórmula química para a célula unitária $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O},\text{OH})_5] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determinada por Sandomirski e Belov [44]. A *zorite* pode ser descrita por uma rede 3D, muito desordenada, constituída por unidades tetraédricas de SiO_4 , octaédricas de TiO_6 e semi-octaédricas (ou piramidais quadradas) de TiO_5 [36].

A incorporação de titânio em pequenas quantidades numa das redes dos peneiros moleculares foi efectuada por Taramasso et al. [45] na silicalite. Este peneiro molecular, com incorporação de titânio, é denominado por TS-1 (**T**itanium **S**ilicalite). O TS-1 teve grande impacto tecnológico devido às excelentes propriedades catalíticas no campo da oxidação de compostos orgânicos como o peróxido de hidrogénio [36, 46, 47].

A incorporação de titânio efectuada por Taramasso et al. proporcionou a descoberta de novos materiais com grandes potencialidades tecnológicas [36]. Ferdov S. et al. [25] identificaram 10 titanossilicatos de redes abertas, sintetizados até à data. Os AM-n (**A**veiro **M**anchester, $n = 1,2,3,4$, ordem cronológica da sua detecção) em homenagem à Universidade de Aveiro e ao UMIST (University of Manchester Institute of Science and Technology)[36]. Os titanossilicatos AM-1 e AM-2 são semelhantes ao mineral umbitel, o AM-3 à penkvilksite sintético e, o AM-4 à lintisite sintético. Kuznicki (1990; 1991) [48, 49], em duas patentes distintas, distinguiu dois titanossilicatos os ETS (**E**ngelhard **T**itanium **S**ilicates), primeiro, o ETS – 10, semelhante ao mineral pharmacosiderite, e posteriormente, o ETS – 4, idêntico à zorite [50]. Os restantes são o GTS – 1, análogo ao mineral pharmacosiderite, o UND – 1, análogo ao mineral kostylevite, vinogradovite sintético e sitinakite sintético.

Uma gama diversificada de titanossilicatos foi recentemente utilizada, como permutadores iónicos, para remoção de metais. Por exemplo, Bortun *et al.* [51] utilizou titanossilicatos para remover Césio e Estrôncio de águas subterrâneas e residuais; Decaillon *et al.* [52] estudaram a selectividade da permuta iónica do AM-4 para o Estrôncio; Koudsi e Dyer [53] estudaram o AM-3, titanossilicato análogo ao penkvilksite-20, na remoção de Cobalto-60; Lopes *et al.* [54] avaliou o potencial do ETS-4, ETS-10, AM-2 e AM-4 na descontaminação de águas naturais contaminadas com níveis baixos de mercúrio; Ferreira *et al.* [55] avaliaram a capacidade do ETS-4 na captação do Cd^{2+} em soluções aquosas; e Popa *et al.* [56] estudou a capacidade de remoção do $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{115\text{m}}\text{Cd}^{2+}$ e $^{203}\text{Hg}^{2+}$ de soluções aquosas. Os resultados obtidos revelam o elevado potencial dos titanossilicatos como agentes descontaminantes de águas [57, 58].

Neste trabalho decidiu-se utilizar o titanossilicato ETS-4, de modo a avaliar a sua capacidade de permuta, na remoção de mercúrio de soluções aquosas.

3. Modelação Matemática da Permuta Iónica

Nesta secção foca-se a modelação do processo de permuta iónica, discutindo-se os principais modelos de equilíbrio e fazendo-se uma breve abordagem a soluções de electrólitos. Apresentam-se também as equações mais frequentemente utilizadas para quantificar os desvios à idealidade nas fases líquida e sólida, bem como as abordagens mais importantes para o cálculo do equilíbrio de permuta iónica, nomeadamente para a optimização dos parâmetros dos modelos.

3.1. Termodinâmica de soluções de electrólitos

As soluções de electrólitos podem ser encontradas em diversos processos naturais e indústrias, entre os quais a destilação extractiva, cristalização fraccionada e extractiva, absorção, precipitação e permuta iónica. A termodinâmica de soluções de electrólitos difere da de soluções de não electrólitos, porque a presença de espécies iónicas em solução causa interacções electrostáticas de longo alcance que não podem ser desprezadas por imporem fortes desvios à idealidade, mesmo em soluções diluídas. Na modelação de sistemas de electrólitos existem aspectos que têm de ser considerados, como as escalas de concentrações (ver Anexo B), os estados padrões e ainda a electroneutralidade [59-63].

Num processo de permuta iónica, tal como representado pela equação (1), a sua expressão em termos de potenciais químicos é dada por:

$$z_A \bar{\mu}_B + z_B \mu_A = z_B \bar{\mu}_A + z_A \mu_B \quad (3)$$

onde μ_i é o potencial químico da espécie i , e a barra transversal denota a fase sólida.

A condição termodinâmica de equilíbrio é, a pressão e temperatura constantes:

$$\Delta G = z_B \bar{\mu}_A + z_A \mu_B - z_A \bar{\mu}_B - z_B \mu_A = 0 \quad (4)$$

onde, ΔG é a variação da energia livre de Gibbs. Num sistema fechado em equilíbrio, o potencial químico de um composto i é o mesmo em ambas as fases:

$$\mu_i = \bar{\mu}_i \quad (5)$$

Para uma determinada pressão, P , temperatura, T , e composição da solução, o potencial químico relaciona-se com a sua actividade, a_i , por:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (6)$$

onde μ_i° é o potencial químico de i num determinado estado padrão e R a constante universal dos gases perfeitos. Substituindo a equação (6) na (4) obtemos:

$$\Delta G = z_B \bar{\mu}_A^0 + z_A \mu_B^0 - z_A \bar{\mu}_B^0 - z_B \mu_A^0 + RT \left(\frac{\bar{a}_A^{z_B} a_B^{z_A}}{a_A^{z_B} \bar{a}_B^{z_A}} \right) = 0 \quad (7)$$

que após introduzir a energia livre de Gibbs no estado padrão, ΔG^0 , origina:

$$\Delta G^0 + RT \ln \frac{\bar{a}_A^{z_B} a_B^{z_A}}{a_A^{z_B} \bar{a}_B^{z_A}} = 0 \quad (8)$$

de onde resulta:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_B^A \quad (9)$$

onde K_B^A é a constante termodinâmica de equilíbrio definida por:

$$K_B^A = \frac{\bar{a}_A^{z_B} a_B^{z_A}}{a_A^{z_B} \bar{a}_B^{z_A}} = \exp \left[\frac{z_A \bar{\mu}_B^0 + z_B \mu_A^0 - z_B \bar{\mu}_A^0 - z_A \mu_B^0}{RT} \right] \quad (10)$$

Numa solução, a actividade de um componente calcula-se por:

$$a_i = \gamma_i \xi_i \quad (11)$$

onde ξ_i é a concentração de i na escala adoptada (ver Anexo B) e γ_i é o coeficiente de actividade do componente i nessa mesma escala de concentração.

Numa mistura contendo um soluto não volátil dissolvido num solvente, escolhe-se para estado padrão do solvente o líquido puro à pressão e temperatura da solução. Para o soluto, o estado padrão é um estado hipotético da solução ideal com uma concentração de soluto de 1 molal à mesma pressão e temperatura. Nesta solução ideal, $\gamma_i = 1$ para todas as concentrações do soluto. Para a solução real, $\gamma_i \rightarrow 1$, à medida que $\xi_i \rightarrow 0$ [59-61].

A actividade de um soluto pode ser expressa de várias formas, segundo diferentes escalas de concentração e convenções. Num processo de permuta iónica, a medida de concentração adoptada para o soluto em solução é a molalidade, m_i , e os coeficientes de actividade da solução, γ_i , são normalizados na convenção assimétrica, isto é, $\gamma_i \rightarrow 1$ quando $m_i \rightarrow 0$. No permutador a escala racional, y_i , e a convenção simétrica para o coeficiente de actividade, $\bar{\gamma}_i$, é a adoptada. Neste caso, $\bar{\gamma}_i \rightarrow 1$ quando $y_i \rightarrow 1$. [59]

No entanto, em permuta iónica é bastante frequente a utilização de outra escala de concentrações, a fracção de equivalentes, sendo a relação entre as fracções de equivalentes e molar definida da seguinte forma:

$$Y_i = \frac{z_i y_i}{\sum_{j=1}^{n_c} z_j y_j} \quad (12)$$

sendo Y_i a fracção de equivalentes do ião i , y_i é a sua fracção molar e z_i a sua carga.

Uma vez que os dados da literatura, nem sempre são apresentados nas escalas e convenções acima enunciados, existe a possibilidade de serem convertidos (ver Anexo B e C).

3.2. Equilíbrio de permuta iónica

Num processo de permuta iónica, o equilíbrio traduz-se na igualdade dos potenciais químicos de um composto i na solução e no permutador iónico. A constante de equilíbrio, equação (10), traduz esse equilíbrio, sendo expresso em termos de actividade das espécies iónicas envolvidas, dependendo apenas da temperatura.

Alguns autores, nos seus trabalhos, como Dranoff and Lapidus [64] e Pieroni e Dranoff [65] assumem comportamento ideal em ambas as fases, no entanto, isso só é válido em soluções muito diluídas. Estes autores utilizaram o coeficiente de selectividade que, para um sistema binário, é definido por:

$$K_c = \left(\frac{y_A}{m_A} \right)^{z_B} \left(\frac{m_B}{y_B} \right)^{z_A} \quad (13)$$

onde y_i é a fracção iónica da espécie i no permutador e m_i é a molalidade da espécie i na solução. A constante de equilíbrio é função apenas da temperatura, enquanto o coeficiente de selectividade é função da temperatura, da concentração total e da composição da solução. Comparando as equações (10) e (13) obtém-se:

$$K_{aB}^A = K_B^A \left(\frac{\bar{\gamma}_B^{z_A} \gamma_A^{z_B}}{\bar{\gamma}_A^{z_B} \gamma_B^{z_A}} \right) \quad (14)$$

Na equação (14), se só se contabilizar os desvios à idealidade na solução, obtém-se um coeficiente de selectividade corrigido, que continua a depender da composição do permutador:

$$K_{aB}^A = K_B^A \left(\frac{\bar{\gamma}_B^{z_A}}{\bar{\gamma}_A^{z_B}} \right) = \frac{y_A^{z_B} a_B^{z_A}}{a_A^{z_B} y_B^{z_A}} \quad (15)$$

3.2.1. Isotérmicas de equilíbrio

Vários sistemas experimentais têm sido estudados nos últimos anos e diversos métodos têm sido sugeridos e usados com maior ou menor sucesso para correlacionar os dados experimentais. A utilização da lei das acções de massas e conceitos de adsorção foram os métodos primordiais utilizados para a descrição do equilíbrio, permitindo uma discussão mais aprofundada das relações propostas e utilizadas por diversos autores [64].

Os modelos de equilíbrio da permuta em iónica podem ser divididos em três grandes grupos [66]. O primeiro grupo descreve o processo de permuta iónica através da lei da acção das massas. Admite-se o comportamento não ideal em ambas as fases, sendo que, os coeficientes de actividade na solução são calculados pelos modelos de Debye-Huckel, Meissner e Kusik ou Pitzer. No permutador aplicam-se as equações de NRTL, UNIQUAC e Wilson, equações originalmente aplicadas a equilíbrio vapor-liquído. Aqui pode-se destacar trabalhos, tais como, de Smith e Woodburn [67] que aplicou o modelo de Wilson na fase sólida, de Vamos e Haas [68] que utiliza a equação de Margules para estimar os coeficientes de actividade no permutador, Shallcross *et al.* [69] calcula o desvio à idealidade da solução através do modelo de Pitzer e do permutador pelo modelo de Wilson, enquanto Allen *et al.* [70], Allen e Addison [71], e Lucas *et al.* [72] utilizam o modelo de Wilson para o permutador e o modelo de Meissner e Kusik para a solução.

O segundo grupo considera o processo de permuta iónica como um processo de adsorção. Neste método os desvios à idealidade são explicados pela heterogeneidade do permutador. A utilização de isotérmicas de Langmuir e Freundlich é frequente para descrever o equilíbrio. Novosad e Myers [73], por exemplo, sugeriram uma abordagem à permuta iónica semelhante à de um fenómeno de adsorção.

O terceiro, e último grupo, tem como base a lei da acção das massas, à semelhança do primeiro grupo. No entanto, este difere pelo facto de o desvio à idealidade no permutador ser explicado pela existência de grupos funcionais distintos ou com energias de ligação diferentes. Exemplos de trabalhos abordando este modelo incluem Melis *et al.* [74], Zheng *et al.* [75], e Valverde *et al.* [76].

Nesta tese, a abordagem adoptada foi a do primeiro grupo. O cálculo da constante de equilíbrio foi feito a partir da técnica de Gaines e Thomas [77] e Ioannidis *et al.* [78]. O cálculo dos coeficientes de actividade na solução foi efectuado segundo os modelos de

Debye-Hückel e Pitzer, enquanto para o permutador se usaram os modelos de Wilson, NRTL, Margules e Pitzer.

Um aspecto significativo do trabalho elaborado por Gaines e Thomas, foi o facto de desenvolverem um método para estimar a constante de equilíbrio independente dos coeficientes de actividade do permutador. A constante de equilíbrio, calculada pelo método Gaines e Thomas, é dada pela seguinte expressão:

$$\ln K_B^A = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_{aB}^A dY_A \quad (16)$$

onde a escala de concentrações que se adoptada é a de fracções iónicas equivalentes (Y_A).

Ioannidis et al. desenvolveram um método semelhante ao elaborado por Gaines e Thomas, no entanto, não obriga à existência de dados experimentais em toda a gama de concentrações, ou seja, de 0 a 1. Este método, é particularmente importante neste trabalho, uma vez que o sistema estudado experimentalmente, $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$, não possui dados experimentais em toda a gama de concentrações. Para além disso, o mesmo se passa com muitos outros sistemas da literatura. A equação principal é:

$$\ln \frac{\bar{\gamma}_{iA}^{z_B}(\theta_2)}{\bar{\gamma}_{iA}^{z_B}(\theta_1)} + \ln \frac{\bar{\gamma}_{iB}^{z_A}(\theta_1)}{\bar{\gamma}_{iB}^{z_A}(\theta_2)} = \ln K_{aB}^A(\theta_1) - \ln K_{aB}^A(\theta_2) \quad (17)$$

Neste método, fixa-se um ponto de referência (θ_1) dos dados experimentais e calcula-se $\ln K_{aB}^A$ para todos os pontos (θ_2). Optimizando os parâmetros do modelo utilizado para o cálculo do coeficiente de actividade no permutador, determina-se a constante de equilíbrio.

3.3. Modelos de coeficientes de actividade

3.3.1. Coeficientes de actividade na solução

Na literatura podem-se encontrar diversos métodos de cálculo de coeficientes de actividade de iões que se encontram na fase líquida. Estes modelos têm sido desenvolvidos, permitindo calcular propriedades termodinâmicas de soluções de electrólitos para aplicações à engenharia. Lewis *et al.* [79] descreveu empiricamente, pela primeira vez, o comportamento termodinâmico das soluções de electrólitos [80]. Anos

mais tarde, Debye e Hückel (1923) estabeleceram a teoria dos efeitos de interacção-atracção, que está na base da maioria dos modelos semiempíricos desenvolvidos para descrever propriedades termodinâmicas de electrólitos. Alguns exemplos, são os modelos de Meissner e Kusik, Bromley e Pitzer, desenvolvidos na década de 70 e 80. Estes métodos expressam os coeficientes de actividade em molalidade [80]. Neste estudo aplicaremos os modelos de Debye-Hückel e Pitzer.

Modelo de Debye-Hückel

As soluções de electrólitos apresentam desvios à idealidade (incluindo a baixas concentrações) devido às forças electrostáticas (attractivas ou repulsivas) entre os iões serem significativas, mesmo estando a grandes distâncias (como acontece em soluções diluídas) [59].

Com base na electrostática clássica, Debye e Hückel (1923) apresentaram uma lei limite para o cálculo dos coeficientes de actividade dos iões em solução de electrólitos:

$$\ln \gamma_i = -A_\gamma z_i^2 I^{1/2} \quad (18)$$

onde I é a força iónica e A_γ é o coeficiente de Debye-Hückel [59, 61]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (19)$$

$$A_\gamma = \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k T} \right)^{3/2} \frac{N_A^2}{8\pi} (2\rho)^{0.5} \quad (20)$$

onde e é a carga do electrão, ε_0 é a permissividade eléctrica do vácuo, ε é a constante dieléctrica do solvente puro, k é a constante de Boltzmann's, T é a temperatura absoluta, N_A é o número de Avogadro e ρ é a densidade do solvente puro. Atendendo à definição de força iónica é fácil verificar que, para a mesma concentração de iões, os electrólitos com iões de carga múltipla induzem um efeito superior sobre os seus coeficientes de actividade, do que os electrólitos com carga unitária.

O coeficiente de actividade de um electrólito depende muito da concentração. A interacção entre partículas com carga é descrita pela lei de Coulomb: para dois iões de cargas 1-1 à distância r , a energia potencial de interacção varia inversamente com r , tendo, por isso, um alcance muito maior que os restantes tipos de forças intermoleculares

que dependem de potências maiores que r^{-1} . Nas soluções de electrólitos são relevantes tanto as atracções e repulsões electrostáticas de longo alcance, como as interacções de curto alcance entre iões e entre iões e moléculas de solvente [59, 61].

A lei limite de Debye-Hückel só pode ser aplicada a soluções com forças iónicas inferiores a 0.001 molal [80]. Existem diversos factores responsáveis pelos desvios à lei de Debye-Hückel. Entre esses factores incluem-se as forças repulsivas ião-ião devidas ao seu tamanho finito e as interacções resultantes de outro tipo de factores que não sejam electrostáticas [61]. Devido a esta limitação, Debye e Hückel adicionaram um termo correctivo à lei limite que tem em conta as interacções de curto alcance existentes entre os iões, considerando que eles não são cargas pontuais e apresentam uma distância mínima de aproximação α_i [80]:

$$\ln \gamma_i = \frac{-A_\gamma z_i^2 I^{1/2}}{1 + \alpha_i \beta I^{1/2}} \quad (21)$$

onde β é o coeficiente de interacção entre o catião e o anião, definindo-se da seguinte forma:

$$\beta = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A \rho}{1000 \epsilon k T}} \quad (22)$$

Esta equação é eficiente para força iónica até 0.1 molal.

No entanto, as interacções de curto alcance nem sempre são devidamente compensadas, devido às interacções ião-solvente e ião-ião serem por vezes ignoradas. Hückel propôs um melhoramento à equação (21), introduzindo um termo relacionado com a redução da constante dieléctrica pelo aumento da concentração em solução [80]:

$$\ln \gamma_i = -\frac{A_\gamma z_i^2 I^{1/2}}{1 + \alpha_i \beta I^{1/2}} + \delta_i I \quad (23)$$

os valores de α_i e δ_i dependem da espécie e estão tabelados. Segundo Robinson e Stokes [81] a extensão da equação de Debye-Hückel ajusta bem os coeficientes de actividade de soluções de electrólitos em forças iónicas até 1 molal.

Modelo de Pitzer

O modelo introduz uma modificação à equação de Debye-Hückel adicionando expressões empíricas, que são o segundo e o terceiro coeficientes do virial. Este modelo

considera partículas não ionizadas em solução e interacções ião-dipolo, denominadas forças de médio alcance em interacções binárias. O modelo de Pitzer pode ser aplicado a soluções com uma concentração até 6 molal [82, 83]:

$$\ln \gamma_C = z_C^2 F + \sum_{a=1}^{n_a} m_a (2B_{Ca} + ZC_{Ca}) + \sum_{c=1}^{n_c} m_c \left(2\Phi_{Cc} + \sum_{a=1}^{n_a} m_a \Psi_{Cca} \right) + \sum_{a=1}^{n_a} \sum_{a'=a+1}^{n_{a'}} m_a m_{a'} \Psi_{aa'C} + |z_C| \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a C_{ca} \quad (24)$$

$$\ln \gamma_A = z_A^2 F + \sum_{c=1}^{n_c} m_c (2B_{cA} + ZC_{cA}) + \sum_{a=1}^{n_a} m_a \left(2\Phi_{Aa} + \sum_{c=1}^{n_c} m_c \Psi_{Aac} \right) + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{c'=c+1}^{n_{c'}} m_c m_{c'} \Psi_{cc'A} + |z_A| \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a C_{ca} \quad (25)$$

os índices C, c e c' referem-se aos catiões e A, a e a' referenciam os aniões em solução. A função F combina o termo de Debye-Hückel com o segundo coeficiente de virial:

$$F = -A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{c'=c+1}^{n_{c'}} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{n_a} \sum_{a'=a+1}^{n_{a'}} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (26)$$

onde A^ϕ é o coeficiente osmótico e é uma característica do solvente, no caso da água à temperatura de 25°C toma o valor de $0.39 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, e b é um parâmetro empírico igual a $1.2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ à temperatura ambiente. Por sua vez, A^ϕ é definido da seguinte forma, segundo Prausnitz [59]:

$$A^\phi = \frac{1}{3} A_\gamma \quad (27)$$

Z é calculado por:

$$Z = \sum_{i=1} |z_i| m_i \quad (28)$$

C_{CA} é derivado a partir de C_{CA}^Φ :

$$C_{CA} = \frac{C_{CA}^\Phi}{2|z_C z_A|^{1/2}} \quad (29)$$

C_{CA}^Φ é o parâmetro de Pitzer que tem em conta as interacções de curto alcance de todos os iões de sinal igual. Os parâmetros B_{CA} e B'_{CA} descrevem a interacção de pares de iões de

cargas opostas, representando combinações mensuráveis do segundo coeficiente de virial. São definidos em função da força iónica, da seguinte forma:

$$B_{CA} = \beta_{CA}^{(0)} + \beta_{CA}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{CA}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (30)$$

$$B'_{CA} = \beta_{CA}^{(0)} + \beta_{CA}^{(1)} g'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{CA}^{(2)} g'(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (31)$$

$\beta_{CA}^{(0)}, \beta_{CA}^{(1)}, \beta_{CA}^{(2)}$ são os parâmetros característicos de Pitzer que consideram as interacções binárias que dependem da força iónica, da concentração e do tipo de iões em solução. Para qualquer sal contendo iões monovalentes, $\alpha_1 = 2$ e $\alpha_2 = 0$; para electrólitos 2-2 ou de valências superiores, os valores correspondentes são $\alpha_1 = 1.4$ e $\alpha_2 = 12$. As funções $g(x)$ e $g'(x)$ são dadas por:

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)\exp(-x)]}{x^2} \quad (32)$$

$$g'(x) = \frac{-2 \left[1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \exp(-x) \right]}{x^2} \quad (33)$$

Os parâmetros Ψ , Φ , Φ' estão relacionados com a interacção entre sais e são característicos de cada sistema. No parâmetro Ψ intervêm interacções catião-catião-anião e anião-anião-catião, enquanto os parâmetros Φ e Φ' intervêm nas interacções de iões de sinais iguais.

3.3.2. Coeficientes de actividade no permutador

Na fase adsorvida os coeficientes de actividade são calculados através de modelos como Margules, Wilson, NRTL e UNIQUAC. Estes modelos apenas dependem da fracção molar dos componentes no sólido. A equação de Margules foi derivada a partir do método de Wohl's, enquanto os restantes modelos se baseiam no conceito de composições locais [59].

Modelo de Margules

O comportamento não ideal na fase sólida é comumente representado pelas equações gerais da energia livre de Gibbs em excesso na mistura, g^E . No caso do modelo de Margules é [59]:

$$\frac{g^E}{RT} = y_i y_j (A_{ij} y_j + A_{ji} y_i) \quad (34)$$

onde A_{ij} e A_{ji} são parâmetros empíricos dependentes da temperatura e pressão, não dependendo, no entanto, da composição. A expressão do coeficiente de actividade para um ião i é dada por:

$$\ln \bar{\gamma}_i = y_j^2 [A_{ij} + 2y_i (A_{ji} - A_{ij})] \quad (35)$$

sendo conhecida como equação de Margules a dois sufixos. No caso de mistura ternária vem:

$$\ln \bar{\gamma}_i = A_{ij} y_i^2 + A_{ik} y_k^2 + [A_{ij} + A_{ik} - A_{jk}] y_j y_k \quad (36)$$

O modelo de Margules tem sido aplicado com sucesso em estudos de equilíbrio de permuta iónica [84-86].

Modelo de Wilson

Elprince e Babcock [87] propuseram a utilização do modelo de Wilson para estimar os coeficientes de actividade no permutador. A equação de Wilson para a energia livre de Gibbs em excesso é:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{n_c} y_i \ln \left(\sum_{j=1}^{n_c} y_j \Lambda_{ij} \right) \quad (37)$$

O coeficiente de actividade calcula-se por:

$$\ln \bar{\gamma}_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{n_c} y_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^{n_c} \frac{y_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{n_c} y_j \Lambda_{kj}} \quad (38)$$

onde n_c é o número de contra-íões, Λ_{ij} e Λ_{ji} são os parâmetros de interacção binária de Wilson, dependentes da temperatura e definidos de tal forma que $\Lambda_{ij} = 1$ para $i = j$ e $\Lambda_{ij} > 0$ quando $i \neq j$. Quando o permutador tem comportamento ideal, os parâmetros de Wilson são unitários para todos os contra-íões, daí que a existência de desvios à unidade reflecte o comportamento não-ideal no sólido. Estes parâmetros são calculados através dos volumes molares dos componentes puros (v_i, v_j) e da diferença de energias características ($\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$):

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (39)$$

onde R é a constante dos gases ideais. Uma vantagem significativa da equação de Wilson é que as constantes obtidas a partir de dados de misturas binárias podem ser aplicadas na modelação de sistemas multicomponentes[59].

Para um sistema binário, a equação (38) simplifica-se:

$$\ln \bar{\gamma}_i = -\ln(y_i + y_j \Lambda_{ij}) - y_j \left[\frac{\Lambda_{ij}}{y_i + y_j \Lambda_{ij}} + \frac{\Lambda_{ji}}{y_i \Lambda_{ji} + y_j} \right] \quad (40)$$

Modelo de NRTL

O modelo NRTL (*NonRandom Two-Liquid*), desenvolvido por Renon e Prausnitz [59], tem por base o conceito de composição local. A expressão para mistura multicomponente contém apenas parâmetros de interacções binárias e, para n_c componentes, é dada por:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n y_i \frac{\sum_{j=1}^n y_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^n G_{li} y_l} \quad (41)$$

onde:

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (42)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (43)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (44)$$

O significado de g_{ij} é semelhante ao de λ_{ij} na equação de Wilson; g_{ij} é o parâmetro energético característico da interacção i - j . O parâmetro α_{ij} está relacionado com a não aleatoriedade da mistura: quando é nulo, a mistura é completamente aleatória e o modelo reduz-se à equação de Margules a dois sufixos, equação 35. Este parâmetro varia entre 0.20-0.47, podendo muitas vezes ser escolhido de forma arbitrária na ausência de dados experimentais; no entanto, tipicamente assume-se o valor de 0.3.

O coeficiente de actividade de um contra-íão em solução multicomponente é:

$$\ln \bar{\gamma}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_c} \tau_{ij} G_{ji} y_j}{\sum_{l=1}^{n_c} G_{li} y_l} + \sum_{j=1}^{n_c} \frac{y_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{n_c} G_{lj} y_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^{n_c} y_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^{n_c} G_{lj} y_l} \right) \quad (45)$$

A equação anterior simplifica-se no caso de um sistema binário:

$$\ln \bar{\gamma}_i = y_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{y_i + y_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(y_j + y_i G_{ij})^2} \right] \quad (46)$$

Modelo de UNIQUAC

Para sistemas multicomponentes o modelo UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi-*C*hemical) desenvolvido por Prausnitz *et al.* [59] representa a energia livre de Gibbs em excesso pelo somatório de dois termos: um termo entrópico, g^{comb} e um termo entálpico, g^{res} :

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^{comb}}{RT} + \frac{g^{res}}{RT} \quad (47)$$

A parcela combinatorial é determinada apenas pela composição, pelos tamanhos e formas moleculares, exigindo somente dados dos componentes puros para o seu cálculo. A equação da energia livre de Gibbs combinatorial em excesso é dada por [59]:

$$\frac{g^{comb}}{RT} = \sum_{i=1}^{n_c} y_i \ln \left(\frac{\phi_i}{y_i} \right) - \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{n_c} q_i y_i \ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (48)$$

sendo $z = 10$ um número de coordenação, ϕ_i a fracção de volume e θ_i a fracção de área superficial do componente i , fornecidas pelas seguintes expressões:

$$\phi_i = \frac{y_i r_i}{\sum_{j=1}^n y_j r_j} \quad (49)$$

$$\theta_i = \frac{y_i q_i}{\sum_{j=1}^n y_j q_j} \quad (50)$$

sendo que r_i e q_i são parâmetros de estrutura da espécie i que depende do tamanho e da sua área superficial, respectivamente.

O termo residual resulta das interacções energéticas de curto alcance e, é dado por:

$$\frac{g^{res}}{RT} = \sum_{i=1}^{n_c} q_i y_i \ln \left(\sum_{j=1}^{n_c} \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (51)$$

onde

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{T} \right) = \exp \left(-\frac{a_{ji}}{T} \right) \quad (52)$$

$u_{ji} = u_{ij}$ e u_{ii} são parâmetros de interacção e podem exibir uma dependência linear com a temperatura. A parte residual é, assim, dependente das forças intermoleculares; os parâmetros de ajuste binário são necessários, aparecendo apenas no termo residual. Um dos pontos fortes do modelo UNIQUAC é o facto de a energia livre de Gibbs em excesso ser modelada com um termo entrópico mais um termo entálpico, enquanto o modelo de NRTL considerada apenas o termo entálpico.

O coeficiente de actividade é dado por:

$$\ln \bar{\gamma}_i = \ln \bar{\gamma}_i^{comb} + \ln \bar{\gamma}_i^{res} \quad (53)$$

onde $\ln \bar{\gamma}_i^{comb}$ é a contribuição combinatorial, representando os desvios relativos às diferenças de tamanho e forma das espécies em solução:

$$\ln \bar{\gamma}_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{y_i} + \frac{z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{y_i} \sum_{j=1}^{n_c} y_j l_j \quad (54)$$

onde,

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (55)$$

O termo residual $\ln \bar{\gamma}_i^{res}$, considera as forças de interacção de curto alcance e expressa-se por:

$$\ln \bar{\gamma}_i^{res} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{n_c} \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^{n_c} \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{n_c} \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (56)$$

Escrevendo as equações (54) e (56) para um sistema binário, obtêm-se:

$$\ln \bar{\gamma}_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{y_i} + \frac{z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \phi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) \quad (57)$$

$$\ln \bar{\gamma}_i^{res} = -q_i + \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right) \quad (58)$$

3.4. Associação iónica

Nem todos os iões das espécies em solução estão disponíveis para a permuta iónica. Quando um sal é introduzido em solução, nem todo o composto se dissocia em iões. Normalmente, a dissociação total acontece quando os electrólitos são fortes. Pelo contrário, um electrólito fraco está apenas dissociado parcialmente. O equilíbrio estabelecido pode ser expresso da seguinte forma:



para o qual a constante de estabilidade se escreve como:

$$K_S^{M_x X_m} = \frac{[M_x X_m]}{[M^{m+}]^x [X^{x-}]^m} \quad (60)$$

onde $[M^{m+}]^x_f$ são concentrações de iões, M^{m+} e X^{x-} , e m e x são as valências dos catiões. Assim sendo, alguns dos iões presentes em solução não estão disponíveis para permuta, uma vez que não se encontram na sua forma livre. De facto, verificou-se num sistema binário, estudado por Vo e Shallcross [88], contendo iões Ca^{2+} e Na^+ com Cl^- , que os iões não permutavam conforme o esperado chegando-se à conclusão que alguns deles encontrariam na forma de $CaCl^+$ e $NaCl$ (assumiu-se que todo o $CaCl_2$ se dissociam em $CaCl^+$ e Cl^-)

O método proposto por Kester e Pytkowicz [89] pode ser usado para calcular a concentração dos iões livres em solução. Para o sistema binário especificado, o sódio encontra-se na forma de ião livre, Na^+ , e de sal, $NaCl$, pelo que:

$$[Na]_t = [Na^+]_f + [NaCl] \quad (61)$$

onde $[Na]_t$ é a concentração total de catiões sódio presentes em qualquer forma. De acordo com a definição de constante de estabilidade, a equação anterior pode-se reescrever:

$$[\text{NaCl}] = K_s^{\text{NaCl}} [\text{Na}^+]_f [\text{Cl}^-]_f \quad (62)$$

Substituindo a equação (62) na (61) e rearranjando obtém-se:

$$[\text{Na}^+]_f = \frac{[\text{Na}]_t}{1 + K_s^{\text{NaCl}} [\text{Cl}^-]} \quad (63)$$

As equações para as restantes espécies iónicas podem ser escritas de forma similar:

$$[\text{Ca}^{2+}]_f = \frac{[\text{Ca}]_t}{1 + K_s^{\text{CaCl}^+} [\text{Cl}^-]} \quad (64)$$

$$[\text{Cl}^-]_f = \frac{[\text{Cl}]_t}{1 + K_s^{\text{NaCl}} [\text{Na}^+] + K_s^{\text{CaCl}^+} [\text{Ca}^{2+}]} \quad (65)$$

Na medida em que as concentrações totais das espécies iónicas presentes são conhecidas e os valores das constantes de estabilidade estão tabelados para vários pares de iões, consegue-se desta forma, calcular as concentrações das espécies iónicas do sistema binário $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ contendo Cl^- .

Kester e Pytkowicz [89] relacionaram a constante de estabilidade, $K_s^{\text{M}_x\text{X}_m}$, com a força iónica por:

$$\ln(K_s^{\text{M}_x\text{X}_m}) = A' + B' I \quad (66)$$

onde A' e B' são constantes que estão tabeladas para uma variada gama de sais[89-93]. Este método tem sido aplicado por vários autores, tais como, Mehablia *et al.*[94], Vo e Shallcross[95] e Mumford *et al.*[66].

4. Metodologia Experimental

Este capítulo foca a parte experimental, incidindo sobre os procedimentos experimentais adoptados durante as experiências laboratoriais, fazendo-se referência a materiais, técnicas laboratoriais, condições experimentais e equipamentos.

4.1. Reagentes e ETS-4

Nesta secção apresentam-se todos os materiais utilizados no decorrer do trabalho laboratorial.

O permutador iónico utilizado foi o titanossilicato ETS-4, sintetizado por investigadores do laboratório associado CICECO – UA.

Antes de realizar o trabalho experimental, todo o material de laboratório utilizado nos ensaios foi lavado adequadamente para evitar contaminações e minimizar a adsorção do mercúrio aos diferentes contentores. Dependendo do material e da sua finalidade, a lavagem do material foi feita com água mili-Q, água destilada, HNO_3 65% (m/v), Merck, e HNO_3 2% (v/v).

As soluções de mercúrio foram preparadas por diluição de uma solução padrão de nitrato de mercúrio (1000 mg L^{-1}), Spectrosol® BDH, em água ultra-pura (Mili-Q), com a finalidade de obter uma solução de concentração 1 mg L^{-1} , num balão volumétrico de 2L. A rectificação do pH foi feita com a adição de hidróxido de tetrapropilamónio (TPAOH), Merck.

As soluções padrão utilizadas para construir a recta de calibração, para posterior determinação da concentração de sódio, foram preparadas por diluição de uma solução padrão de cloreto de sódio (1000 mg L^{-1}), Panreac, em água ultra-pura (Mili-Q).

Na preparação da pastilha, para espectroscopia por infravermelho por transformada de Fourier, utilizou-se brometo de potássio, Panreac.

O titanossilicato, ETS-4 (Engelhard Titanosilicate), de composição química $\text{Na}_9\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ é um material cristalino microporoso, apresentando poros de tamanho compreendidos entre 3-4 Å. A estrutura deste material microporoso é idêntica ao mineral *zorite*. Na sua estrutura, o titânio encontra-se em coordenação octaédrica e o silício em coordenação tetraédrica, onde cada TiO_6 apresenta uma carga de -2, que é neutralizada pelos iões, geralmente, Na^+ e/ou K^+ . A possibilidade de permuta destes iões com o Hg^{2+} faz do ETS-4 um óptimo permutador iónico [96]. Na Figura 3, representa-se uma projecção do ETS-4, onde os prismas azuis representam os octaedros de Ti, enquanto os

triângulos amarelos representam os tetraedros de Si. Na mesma Figura encontra-se uma imagem adquirida através de SEM, *scanning electron microscope*. As propriedades físicas do ETS-4 encontram-se expostas na Tabela 1.

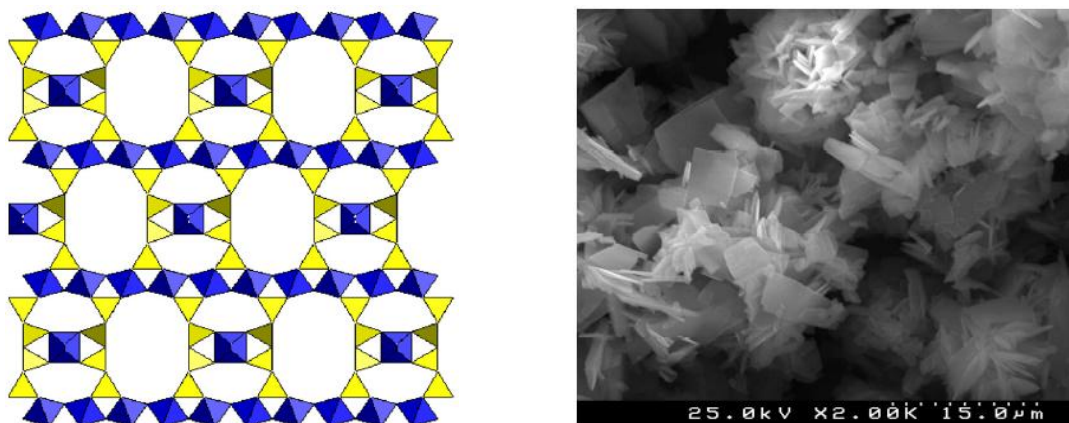


Figura 3- Representação esquemática do ETS-4 (Esquerda) [97]. Fotografia adquirida através de SEM do ETS-4 utilizado (Direita) [57].

Tabela 1- Propriedades do ETS-4 usado na remoção de mercúrio(II) [97].

Fórmula	$\text{Na}_9\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Estado físico/apresentação	Pó branco
Massa volúmica ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.2
Diâmetro da partícula (μm)	0.5-0.9
Diâmetro do poro (\AA)	3-4
Capacidade de permuta iónica ($\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$)	5.54

4.2. Execução experimental

4.2.1. Lavagem do ETS-4

Uma vez que no processo de síntese do ETS-4 utiliza-se uma solução alcalina de hidróxido de sódio, optou-se por lavar o ETS-4 com água ultra-pura, antes de qualquer utilização do mesmo. Com este procedimento pretendeu-se eliminar todos os restos de sódio ou de outras impurezas que estivessem na superfície do ETS-4, garantindo-se assim, a não existência de nenhum catião permutador em solução, que pudesse competir com o Hg^{2+} .

O procedimento adoptado foi a filtração por sucção. Neste processo, utilizou-se o funil de Büchner em conjunto com um kitasato, fazendo-se a ligação à bomba de vácuo. A filtração foi feita através de uma membrana de acetato de celulose, Millipore, com poros de

0.45 μm . O ETS-4 foi depositado na superfície do filtro e, seguidamente passou-se abundantemente água ultra-pura (Milli-Q).

4.2.2. Lavagem do material

Como referido anteriormente, antes de iniciar a actividade experimental, foi necessário, lavar escrupulosamente todo o material que entrou em contacto directo com as soluções, nomeadamente os balões volumétricos e os frascos de recolha de amostra. Assim, numa primeira fase, lavou-se o material com detergente e água corrente, e posteriormente, enxaguou-se todo o material com água destilada. Seguidamente, preencheu-se os balões volumétricos com HNO_3 2% (v/v) actuando durante 24 horas, no mínimo. Na etapa seguinte perfez-se os frascos de recolha (frascos Schott 25 mL) com HNO_3 65% (m/v) permanecendo em repouso durante 1 dia completo. Os frascos foram mergulhados, posteriormente, com HNO_3 34% (v/v) à temperatura ambiente durante 24 horas. Para finalizar, o material foi lavado com água ultra-pura, Milli-Q, e devidamente secos ao ar livre, tendo em atenção a possíveis contaminações, nomeadamente por deposição de poeiras.

Este procedimento é estritamente necessário, pois tanto os balões como os frascos de recolha estarão em contacto directo com as soluções de mercúrio. Com este procedimento minimizam-se as perdas de mercúrio das soluções aquosas por adsorção às paredes dos recipientes que contêm as amostras. Estas perdas podem originar erros significativos, pois a gama de concentrações utilizada é bastante baixa, na ordem dos $\mu\text{g.L}^{-1}$. A lavagem do material, com um ácido mineral forte, tem sido um dos processos mais utilizados, evitando as perdas de metais por adsorção durante o armazenamento das amostras [7].

4.2.3. Procedimento experimental

Nas experiências efectuadas fixou-se as concentrações das soluções de mercúrio, variando-se apenas a massa do permutador iónico, o ETS-4, de forma a manter a normalidade das soluções constante. Inicialmente preparam-se as soluções de mercúrio por diluição da solução padrão de nitrato de mercúrio. De seguida, mediu-se o pH das soluções, encontrando-se este, normalmente, entre 3.00 – 3.50, e ajustou-se o pH, com uma solução de TPAOH 1 M até pH 6.00. Escolheu-se este pH por dois motivos, primeiro, porque o pH óptimo para a remoção de Hg^{2+} situa-se na zona de 4-6 [97], e segundo, devido aos efluentes industriais apresentarem pH = 6 [57].

Os balões volumétricos com as soluções são mantidos a uma agitação constante (Figura 4) e as amostras são recolhidas no início da experiência, ou seja, antes de ser adicionado o ETS-4 às soluções. As amostras são retiradas em duplicado para avaliar a remoção dos cátions de Hg^{2+} , ao longo do tempo. Todas as experiências foram realizadas à temperatura de 298.15 K. Esta amostra inicial é retirada para medir quantitativamente, a concentração inicial dos metais nas soluções.

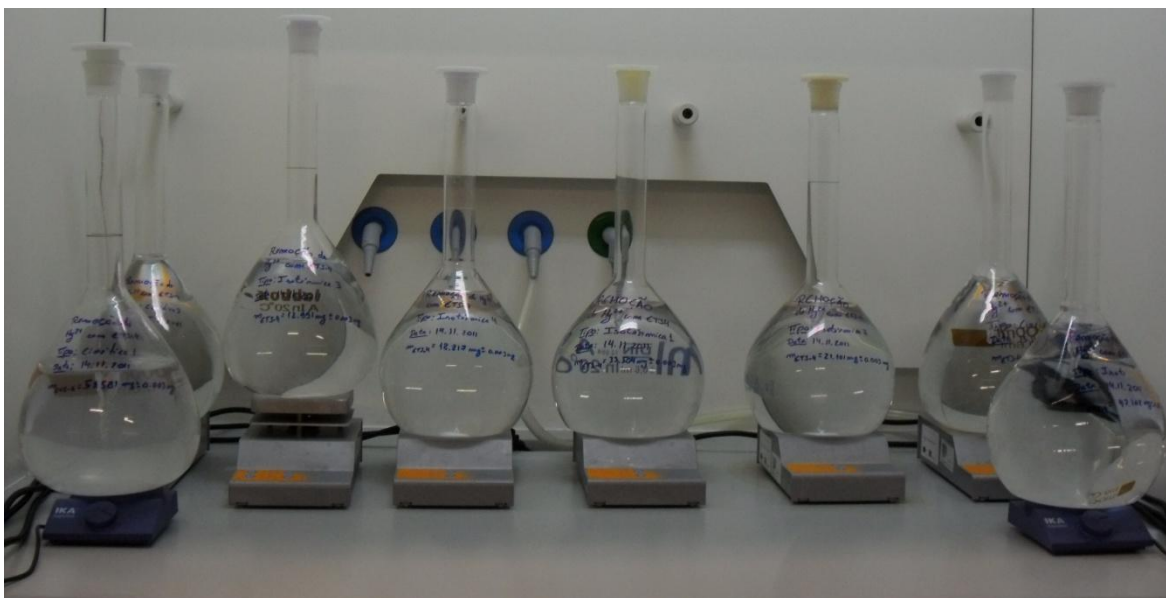


Figura 4 – Esquema da montagem experimental.

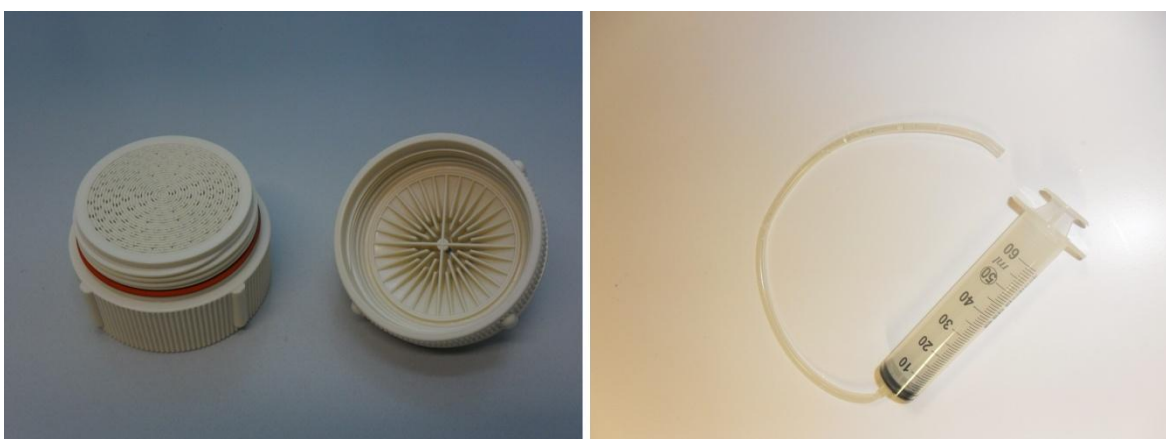


Figura 5 - Unidade de filtração (à esquerda) e seringa para recolha de uma amostra (à direita).

Imediatamente após a recolha, as amostras foram filtradas utilizando uma unidade de filtração (Figura 5), Swinnex, 47 mm, que continha uma membrana de acetato de celulose, Millipore, com poros de $0.45 \mu\text{m}$. Este procedimento era realizado, com o intuito de remover o ETS-4 da solução a analisar. A unidade de filtração e a membrana de acetato de

celulose eram previamente humedecidas com HNO_3 a 2% (v/v), com o objectivo de diminuir a sorção do mercúrio, e secas com uma corrente azoto. Após a filtração, o filtrado era recolhido para frascos de vidro Schott e posteriormente acidificado com 20 μL de HNO_3 65% (m/v), para garantir que o mercúrio em solução permaneça na forma catiónica, Hg^{2+} . As amostras eram posteriormente guardadas no frigorífico até ao momento de análise.

4.3. Ensaaios analíticos

4.3.1. Avaliação da permuta da base rectificadora com o ETS-4

Em trabalhos anteriores utilizou-se o NaOH [98] e KOH [99] como rectificadores do pH em solução. Este procedimento introduz na solução cátions permutáveis, competindo dessa forma pelos centros activos do ETS-4 com o catião a remover em solução, o Hg^{2+} . Por este motivo a utilização de uma base que não introduzisse nenhum catião permutável era desejável. O hidróxido de tetrapropilamónio (TPAOH), cuja fórmula de estrutura é apresentada na Figura 6, foi o composto escolhido, uma vez que o catião tetrapropilamónio (TPA^+) é grande o suficiente para não penetrar na matriz microporosa do ETS-4.

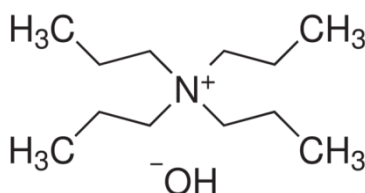


Figura 6 – Fórmula de estrutura do hidróxido de tetrapropilamónio.

De forma a averiguar se o catião tetrapropilamónio permutava com o sódio da matriz do ETS-4, realizou-se uma análise quantitativa ao sódio em solução.

Para este estudo, realizaram-se duas experiências, em que se adicionou duas massas diferentes de ETS-4 (15.424 mg e 16.657 mg) e a mesma quantidade de hidróxido de tetrapropilamónio (500 μL). As amostras eram recolhidas em triplicado, no início da experiência, sem a introdução da base e do ETS-4, depois da introdução do TPAOH, imediatamente após a introdução do ETS-4 e, três e sete dias após o ETS-4 estar em solução.

A análise ao sódio foi efectuada por espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama (FAAS). Na Figura 7 está representado o espectrofótometro que foi

utilizado na quantificação e no Anexo D apresentam-se alguns aspectos teóricos sobre o funcionamento deste equipamento.



Figura 7 - Espectrofotómetro de absorção atómica com atomização por chama.

4.3.2. Obtenção da isotérmica e da curva cinética

As isotérmicas e curvas cinéticas obtidas durante a realização deste trabalho foram conseguidas através da recolha de amostras periódicas. No caso da isotérmica, as amostras foram recolhidas em duplicado, no início da experiência e passados vinte e quatro, quarenta e oito, setenta e duas e oitenta horas. A curva cinética foi obtida recolhendo amostras, também em duplicado, no início da experiência, passados quinze minutos, trinta minutos, quarenta e cinco minutos, uma hora, uma hora e meia, duas, quatro, oito, vinte, trinta, quarenta e cinco, setenta, cem e duzentas horas. As massas e as concentrações iniciais da solução encontram-se especificadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições experimentais.

Experiência	Concentração Inicial de Hg^{2+} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Massa de ETS-4 (mg)
1 ¹	1029.0	31.257
2 ¹	1036.9	27.274
3	1010.5	35.260
4	968.9	22.205
5	989.2	16.657
6	937.0	40.451
7	918.8	14.300
9	927.6	25.115
10	958.6	51.703
11	926.5	29.032
12	989.5	25.230

¹ Experiência para a obtenção da curva de cinética

O mercúrio pode ser determinado por diferentes técnicas analíticas, sendo que as mais comuns incluem espectrofotometria de absorção atómica por vapor frio (CVAAS), espectrofotometria de fluorescência atómica por vapor frio (CVAFS) e cromatografia gasosa com detector por captura de electrões (GC/ECD). A matriz da amostra e o teor de mercúrio devem ser sempre considerados na selecção da técnica analítica [99, 100].

Neste estudo, a análise da concentração de mercúrio foi determinada através da espectroscopia de fluorescência atómica de vapor frio. No Anexo E especifica-se o funcionamento bem como alguns fundamentos teóricos.

Na Figura 8, está representado o equipamento de CVAFS utilizado na análise das soluções de mercúrio.



Figura 8 - Espectrofotómetro de fluorescência atómica com vapor frio (CVAFS).

4.3.3. Espectroscopia por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises por espectroscopia de FTIR (Infravermelho com Transformadas de Fourier) foram realizadas com o objectivo de identificar os principais grupos de ligações químicas presentes na superfície do ETS-4. Para a preparação das pastilhas de amostra, utilizou-se um almofariz, no qual se desfez a amostra juntamente com KBr. Quando a mistura se apresentava homogénea, foi colocada num pastilhador e comprimido numa prensa hidráulica. Depois da pastilha formada, a amostra estava em condições para ser analisada no espectroscópio. Na Figura 9 está representado o espectroscópio de FTIR utilizado para obter os espectros de FTIR.



Figura 9 - Espectroscópio de infravermelho com transformadas de Fourier.

5. Resultados e Discussão

Este capítulo reúne os resultados obtidos durante a realização desta tese, estando dividido em duas secções. A primeira contém a modelação do equilíbrio de permuta iónica, utilizando dados da literatura, cujo principal objectivo foi avaliar a aplicabilidade dos modelos de NRTL e UNIQUAC no cálculo dos coeficientes de actividade de iões no permutador.

Na segunda secção expõem-se os resultados experimentais obtidos, compreendendo pontos de equilíbrio e cinética do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$, a modelação deste equilíbrio de permuta iónica, a comparação entre as remoções obtidas utilizando o hidróxido de tetrapropilamónio e o hidróxido de sódio (usados para fixar o pH) e espectros do permutador iónico obtidos por análise de FTIR. A solução numérica dos modelos estudados foi obtida com recurso a ‘‘Matlab R2009a’’.

5.1. Modelação dos dados da literatura

Nesta secção encontram-se os principais resultados obtidos para a modelação efectuada nesta dissertação com dados experimentais retirados da literatura. Os sistemas avaliados foram: $\text{K}^+/\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{clinoptilolite}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{clinoptilolite}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{clinoptilolite}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{Amberjet 1200H}$, $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{Amberjet 1200H}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{Amberjet 1200H}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{H}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{H}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Na}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$; e $\text{Cr}^{3+}/\text{H}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$. A modelação destes sistemas foi efectuada com a lei da acção das massas, com a constante de equilíbrio obtida pelos métodos de Gaines e Thomas (GT) e Ioannidis et al. (IO). O comportamento não ideal da solução é descrito pelos modelos de Debye-Hückel (DH) e de Pitzer (PT), enquanto os desvios à idealidade no permutador são traduzidos pelos modelos de Wilson (WL), NRTL, Margules (MG) e UNIQUAC. Até este momento só tinham sido utilizados os modelos de Wilson e Margules (este mais raramente). Neste trabalho investigou-se a aplicabilidade dos modelos de NRTL e UNIQUAC a sistemas binários.

A função objectivo utilizada nas optimizações foi:

$$F_{Obj} = \frac{1}{N_{Dados} - 1} \sum_{i=1}^{N_{Dados}} \left(\frac{y_i^{calc} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right)^2 \quad (71)$$

onde y_i^{calc} é a composição calculada, y_i^{exp} é a composição experimental e N_{Dados} é o número de dados experimentais.

A qualidade das correlações e comparação da performance entre os modelos propostos foi obtida através do cálculo da média dos desvios relativos absolutos:

$$AARD = \frac{1}{N_{Dados}} \sum_{i=1}^{N_{Dados}} \left| \frac{y_i^{calc} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right| \quad (72)$$

No Anexo G encontram-se os resultados obtidos na modelação dos dados de equilíbrio da literatura, nomeadamente, a identificação dos sistemas, os modelos adoptados para o cálculo dos coeficientes de actividade na solução e no permutador, o método utilizado para determinar a constante de equilíbrio (GT ou IO), a variação da força iónica observada ao longo da isotérmica para cada normalidade fixa do sistema, a consideração ou não do fenómeno de associação iónica, os valores dos parâmetros optimizados e as médias dos desvios relativos absolutos.

É de salientar que os resultados obtidos são bastante similares para os diferentes modelos. Os desvios globais calculados para todos os pontos experimentais dos sistemas foram: $AARD_{WL} = 5.24\%$, $AARD_{NRTL} = 6.28\%$, $AARD_{UNIQUAC} = 6.27\%$, $AARD_{MG} = 6.41\%$. Destacam-se de seguida alguns dos resultados mais representativos.

Em primeiro lugar compara-se na Figura 10 a eficiência dos modelos estudados para descrever os desvios à idealidade na solução, i.e., Debye-Hückel, utilizado para forças iónicas baixas, Pitzer, para forças iónicas mais elevadas ($I < 6$ molal), e o modelo ideal (ID). O cálculo da constante de equilíbrio e os desvios à idealidade do permutador foram efectuados pelo método de Ioannidis et al. e o modelo de Wilson, respectivamente.

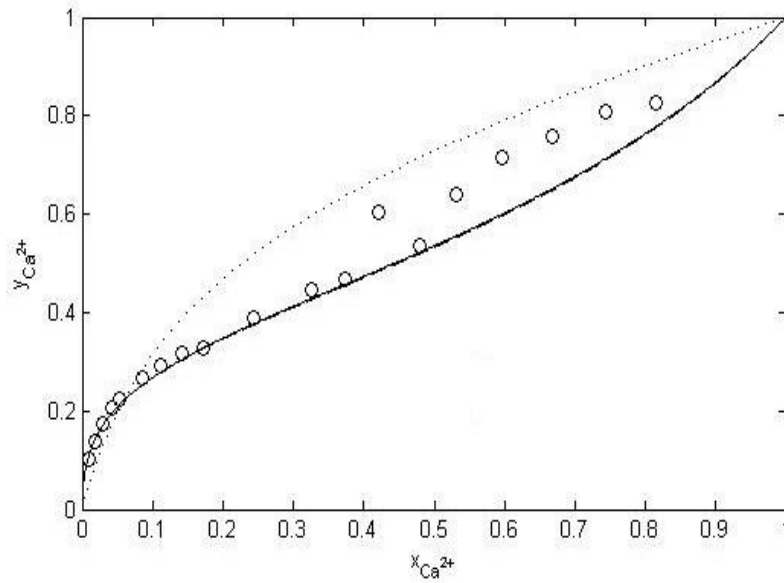


Figura 10 - Equilíbrio da permuta iónica: $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{clinoptilolite}$, 0.05 N, modelado por: ID (····); DH-WL (---); PT-WL (—). Dados experimentais de Pabalan e Bertetti [84] e Pabalan [85].

Como era espectável, o modelo ideal é aquele que fornece o pior resultado, enquanto o modelo de Pitzer é aquele que apresenta melhores resultados, no entanto, a diferença não é significativa, devendo-se, essencialmente, ao facto de a solução ser diluída ($I \in [0.05; 0.075]$ molal) e o modelo Debye-Hückel ser eficiente. Na Tabela 3 encontram-se os valores dos parâmetros e os erros para cada caso.

Tabela 3 – Resultados obtidos por diferentes modelos para o sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Clinoptilolite}$ a 0.05 N. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti [84] e Pabalan [85].

Método de cálculo da constante de Equilíbrio	Desvios à idealidade na solução, γ	K_B^A	Desvios à idealidade no permutador, $\bar{\gamma}$	AARD (%)
ID	—	0.3912	—	27.78
IO	DH	0.281	WL	6.88
	PT	0.2108	WL	6.72

De seguida, comparam-se os resultados obtidos com os diferentes modelos de coeficientes de actividade no permutador. Para tal, representou-se graficamente várias isotérmicas para diferentes permutadores e diferentes sistemas: $\text{K}^+/\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{clinoptilolite}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{clinoptilolite}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{clinoptilolite}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{Amberjet 1200H}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{Amberjet 1200H}$; $\text{Cd}^{2+}/\text{H}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$; e $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$. Os desvios à idealidade na solução foram calculados pelo modelo de Pitzer e a constante de equilíbrio obtida pelo método de Ioannidis et al. Os modelos de previsão de $\bar{\gamma}_i$ foram Wilson, Margules, UNIQUAC e NRTL. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 11-13 para os sistemas em clinoptilolite, Amberjet 1200H e Amberlite IR-120, respectivamente. Os resultados podem ser consultados na Tabela 16 no Anexo G.

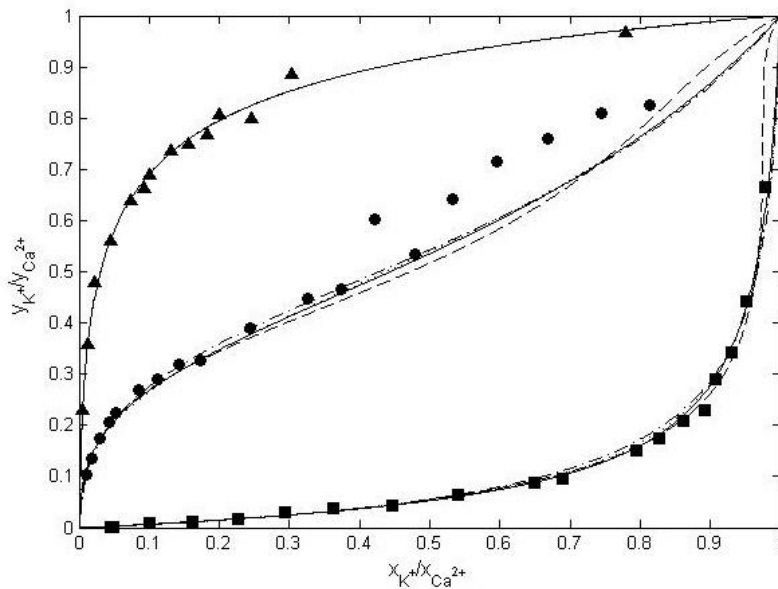


Figura 11 – Isotérmicas para: (▲) $\text{K}^+/\text{Na}^+/\text{Cl}^-$, (■) $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{Cl}^-$, (●) $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ em clinoptilolite a 0.05 N. Modelo: (—) WL, (---) MG, (---) UNIQUAC, e (—•—) NRTL. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti [84] e Pabalan [85].

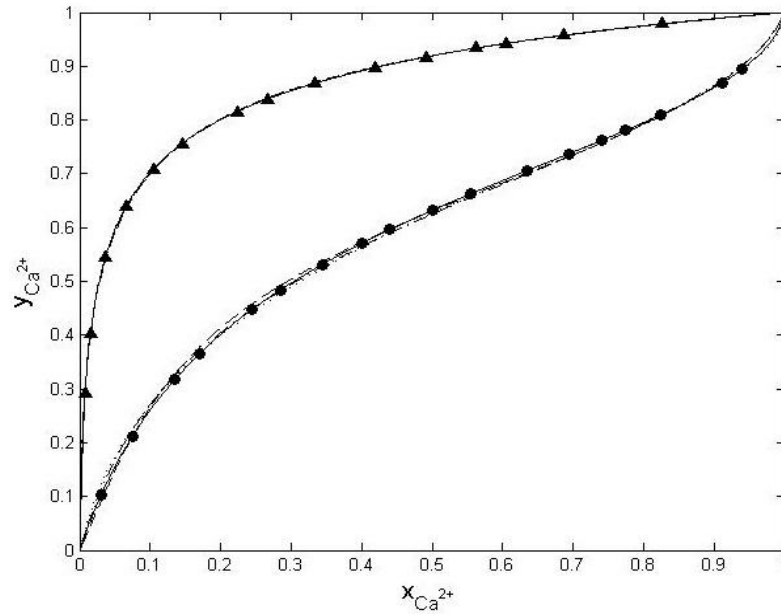


Figura 12 - Isotérmicas para: (▲) $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^{+}/\text{Cl}^{-}$ e (●) $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^{-}$ em Amberjet 1200H a 0.05 N. Modelo: (—) WL, (---) MG, (---) UNIQUAC, e (-•-) NRTL. Dados experimentais de Vo e Shallcross [101].

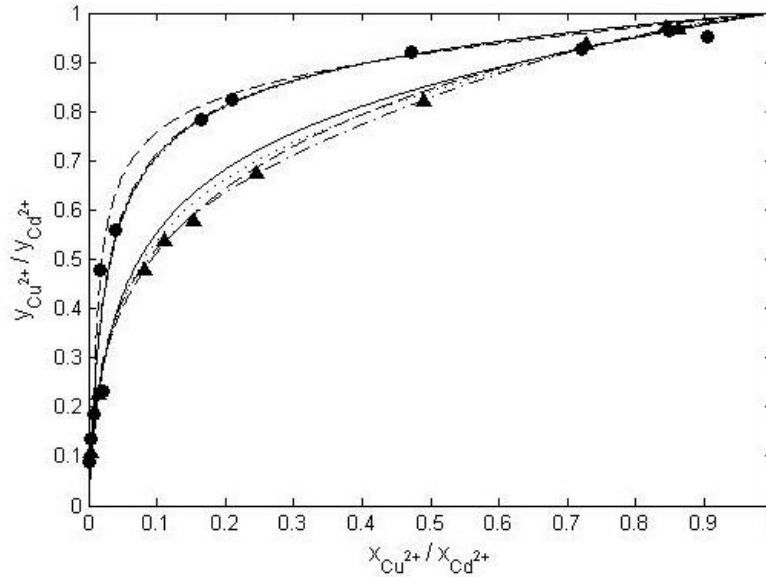


Figura 13 - Isotérmicas para: (▲) $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}$ e (●) $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}$ em Amberlite IR-120 a 0.05 N. Modelo: (—) WL, (---) MG, (---) UNIQUAC, e (-•-) NRTL. Dados experimentais de Valverde et al. [102].

Na Figura 11 pode-se constatar que para todos os modelos utilizados se obtêm boas representações: $AARD_{\text{WL}} = 1.84, 6.72, 13.30\%$, $AARD_{\text{NRTL}} = 1.83, 5.68, 16.33\%$, $AARD_{\text{UNIQUAC}} = 1.88, 6.73, 15.01\%$, e $AARD_{\text{MG}} = 1.84, 6.71, 15.65\%$. No entanto, e apesar de fornecer boas correlações, o modelo de Margules exibe um comportamento anormal para as regiões de concentrações elevadas para os sistemas $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^{+}$ (■) e $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ (●).

Na Figura 12 estão os resultados para a modelação das isotérmicas de equilíbrio dos sistemas $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+/\text{Amberjet 1200H}$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Amberjet 1200H}$. Mais uma vez, e à semelhança dos sistemas estudados na Figura 11, obtêm-se excelentes resultados em toda a gama de concentrações. Para os contra-íões $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+$ os desvios encontram-se entre 0.13 e 0.25% e para $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ o intervalo de erro vai de 0.11 a 2.07%.

Por último, os sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Amberlite IR-120}$ e $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Amberlite IR-120}$ foram avaliados, verificando-se que o primeiro apresenta bons resultados para todas as equações de $\bar{\gamma}_i$, e o segundo exhibe resultados satisfatórios, $AARD_{\text{WL}} = 3.14, 18.17\%$, $AARD_{\text{NRTL}} = 4.08, 18.93\%$, $AARD_{\text{UNIQUAC}} = 5.89, 18.13\%$, e $AARD_{\text{MG}} = 2.06, 27.73\%$, à excepção dos obtidos em Margules que não consegue um bom ajuste.

A capacidade de modelar isotérmicas para diferentes normalidades foi também averiguada. O sistema considerado, para este estudo, foi o $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}/\text{clinoptilolite}$ para concentrações totais 0.005 N, 0.05 N e, 0.5 N.

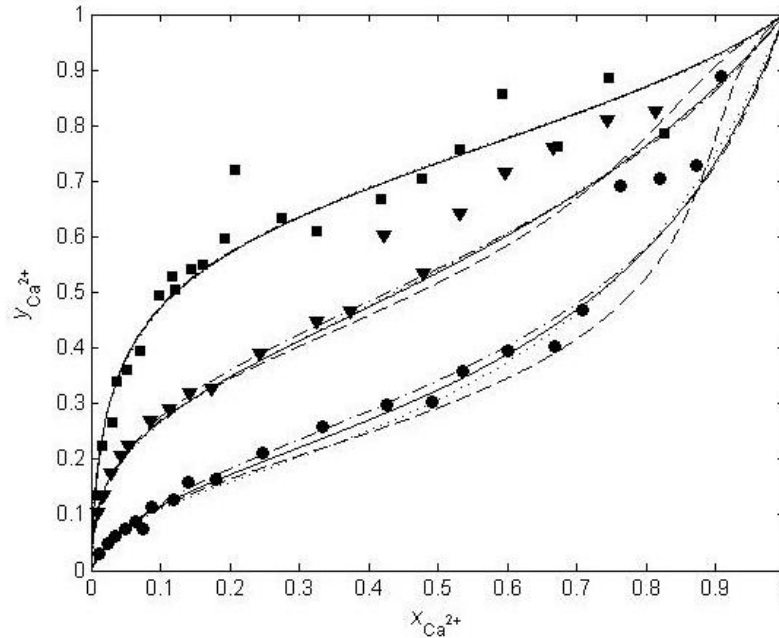


Figura 14 – Isotérmica do sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+/\text{Cl}/\text{clinoptilolite}$ para: (■) 0.005 N, (▲) 0.05 N e (●) 0.5 N. Modelo: (—) WL, (---) MG, (---) UNIQUAC, e (-.-) NRTL. Dados experimentais de Vo e Shallcross [101].

Na Figura 14 comprova-se que os modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC conseguem boas representações para todas as concentrações, particularmente para 0.005 N, dado que as três curvas se sobrepõem. O modelo de Margules apresenta, mais uma vez, um comportamento anormal na região de concentrações elevadas ($x_{\text{Ca}^{2+}} > 0.8$). Na Tabela 4

apresentam-se os valores dos parâmetros obtidos para os diferentes modelos utilizados, assim como os valores dos desvios percentuais.

Tabela 4 - Resultados obtidos por diferentes modelos para o sistema $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ /clinoptilolite a 0.005 N, 0.05 N e 0.05 N. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti [84] e Pabalan [85].

Sistema	$C_t(\text{N})$	K_B^A	Parâmetros do Modelo de Wilson		AARD (%)
			Λ_{ij}	Λ_{ji}	
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$	0.005	0.0812	2.317	1.382	8.29
	0.05	0.2108	0.624	4.870	6.72
	0.5	0.2868	0.189	5.288	8.62
Sistema	$C_t(\text{N})$	K_B^A	Parâmetros do Modelo de NRTL		AARD (%)
			Δg_{ij}	Δg_{ji}	
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$	0.005	0.0801	-97.2	-2769.7	8.18
	0.05	0.1932	-5429.8	3915.6	5.68
	0.5	0.2934	-4946.0	3814.9	7.48
Sistema	$C_t(\text{N})$	K_B^A	Parâmetros do Modelo de Margules		AARD (%)
			A_{ij}	A_{ji}	
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$	0.005	0.0763	-0.993	-1.598	7.74
	0.05	0.2022	-2.501	-0.520	6.71
	0.5	0.2873	-2.220	0.491	9.31
Sistema	$C_t(\text{N})$	K_B^A	Parâmetros do Modelo de UNIQUAC		AARD (%)
			a_{ij}	a_{ji}	
$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$	0.005	0.0854	-467.8	-539.5	8.24
	0.05	0.2482	-899.5	-333.1	6.73
	0.5	0.2964	-760.9	109.2	11.09

De modo a apurar o desempenho dos modelos no caso de sais bastante assimétricos, o sistema de Carmona et al. [103], $\text{Cr}^{3+}/\text{H}^{+}/\text{NO}_3^{-}$ /Amberlite IR-120, em meio ácido, foi estudado, apresentando-se, na Figura 15 e na Tabela 5 os resultados.

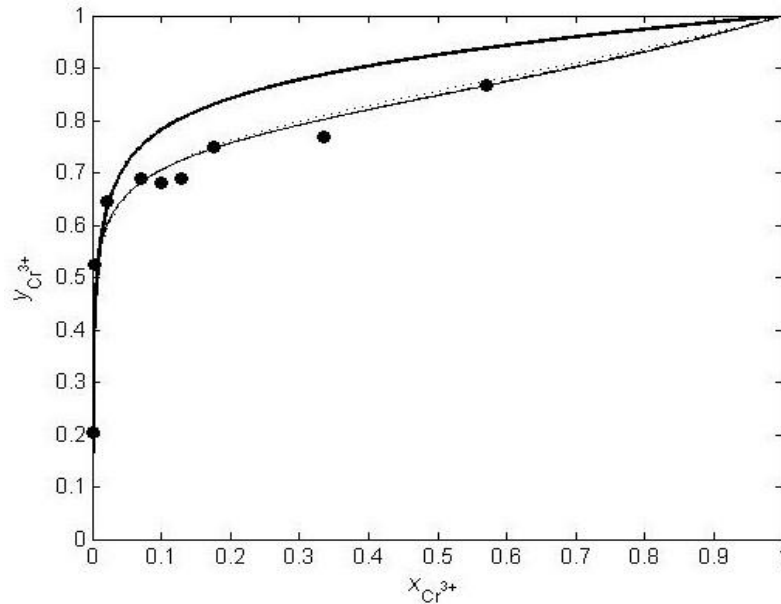


Figura 15 – Isotérmica para o sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{H}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$ a 0.1 N. Resultados da modelação: (—) ID, (---) WL, (—•—) MG, (---) UNQUAC e (—•—) NRTL. Dados experimentais de Carmona et al. [103].

Os desvios obtidos foram, respectivamente, $AARD_{\text{WL}} = 5.60\%$, $AARD_{\text{NRTL}} = 5.59\%$, $AARD_{\text{UNQUAC}} = 7.06\%$, $AARD_{\text{MG}} = 5.45\%$. É de notar que, apesar de ser um sistema com um electrólito bastante assimétrico, os modelos fornecem resultados muito bons.

Tabela 5 – Resultados obtidos para o sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{H}^+/\text{NO}_3^-/\text{Amberlite IR-120}$. Dados experimentais de Carmona et al. [103].

Método de cálculo da constante de Equilíbrio	Desvios à idealidade no permutador, $\bar{\gamma}$	K_B^A	Parâmetros otimizados		AARD (%)
			$\bar{\gamma}_i^\dagger$	$\bar{\gamma}_i^\dagger$	
ID	—	62.02	—	—	18.04
	WL	59.81	2.666	1.755	5.60
	NRTL	58.85	829.1	-3156.9	5.59
	UNQUAC	133.4	649.4	-1705.9	7.06
	MG	56.24	-1.469	-2.129	5.45

† Parâmetros 1 e 2: Λ_{12} e Λ_{21} (Wilson), $\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22}$ e $\Delta g_{21} = g_{21} - g_{11}$ (NRTL), a_{12} e a_{21} (UNQUAC), A_{12} e A_{21} (Margules).

Nas Figuras 16 e 17 visualizam-se os gráficos dos coeficientes de actividade em ambas as fases, γ_i e $\bar{\gamma}_i$, em função da fracção de crómio. O γ_i é calculado pelo modelo de Pitzer, enquanto, $\bar{\gamma}$ é estimado pelos modelos de Wilson e NRTL. Os valores desviam-se bastante da unidade, sendo: $\gamma_{H^+} = 0.71 - 0.79$, $\gamma_{Cr^{3+}} = 0.05 - 0.15$, $\bar{\gamma}_{H^+} = 0.19 - 1.00$ e $\bar{\gamma}_{Cr^{3+}} = 0.05 - 0.15$, o que enfatiza o comportamento não ideal do sistema. As constantes de equilíbrio, calculadas segundo Ioannidis et al., são $K_B^A = 59.81$ e 58.85 . Estes valores elevados mostram que o equilíbrio é já notoriamente irreversível.

No estudo deste sistema também se analisou o caso ideal ($\gamma_i = \bar{\gamma}_i = 1$) e à semelhança do que aconteceu no sistema $Ca^{2+}/Na^+/Cl^-/Clinoptilolite$, a representação dos dados experimentais é deficiente comparativamente com os restantes modelos, observando-se um desvio de 18.04%, que evidencia a necessidade de integrar coeficientes de actividade na lei da acção das massas. Neste caso os desvios variam entre 5.45 e 7.06% (ver Tabela 5).

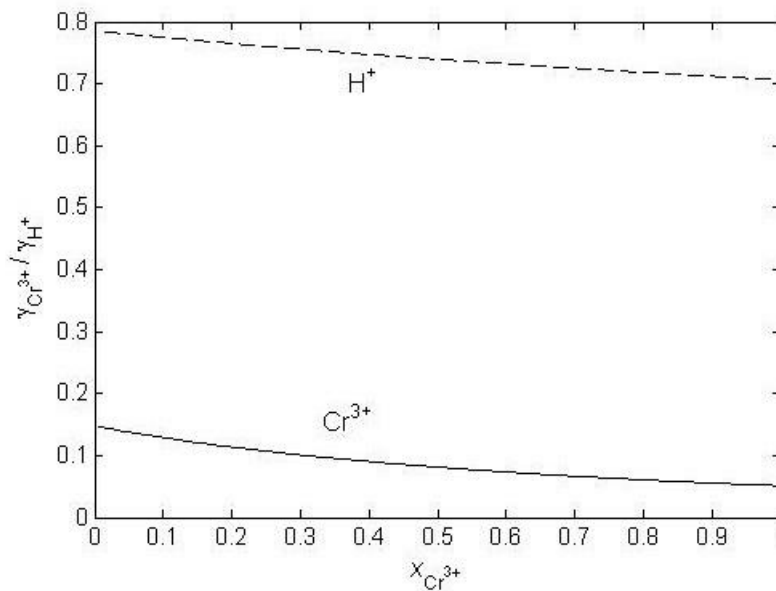


Figura 16 – Coeficientes de actividade do Cr^{3+} e H^+ na solução contendo NO_3^- , para uma concentração fixa de 0.1 N, calculados pelo modelo de PT.

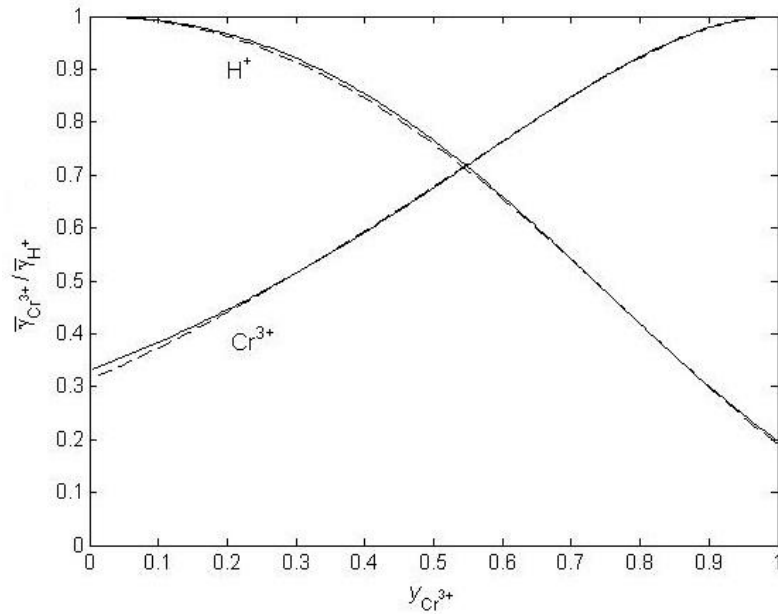


Figura 17 – Coeficientes de actividade do Cr^{3+} e H^+ na resina Amberlite IR-120, em função da fracção molar de Cr^{3+} , calculados pelos modelos de (—) NRTL e (---) WL.

A teoria da associação iónica foi também estudada neste trabalho. Uma vez que não se obteve resultados significativamente diferentes daqueles em que a associação iónica não é tida em consideração, optou-se por incluí-los apenas na Tabela 6, na qual estão alguns dos resultados mais significativos.

Tabela 6 – Resultados obtidos por o sistema binário $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ /clinoptilolite usando diferentes modelos de coeficiente de actividade no permutador, com e sem associação iónica. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti [84] e Pabalan [85].

Método de cálculo da constante de equilíbrio	Sistema	C_t (N)	Desvios à idealidade no permutador, $\bar{\gamma}$	Associação iónica	K_B^A	Parâmetros optimizados		AARD (%)
						$\bar{\gamma}_i^\dagger$	$\bar{\gamma}_i^\dagger$	
IO	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	0.05	WL	Sim	0.2093	0.624	4.876	6.63
				Não	0.2108	0.624	4.870	6.72
			NRTL	Sim	0.1918	-5433.3	3917.4	5.61
				Não	0.1932	-5429.8	3915.6	5.68
			UNIQUAC	Sim	0.2467	-900.6	333.6	6.68
				Não	0.2482	-899.5	333.1	6.73
			MG	Sim	0.2008	-2.504	-0.520	6.62
				Não	0.2022	-2.501	-0.520	6.71

† Parâmetros 1 e 2: Λ_{12} e Λ_{21} (Wilson), $\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22}$ e $\Delta g_{21} = g_{21} - g_{11}$ (NRTL), a_{12} e a_{21} (UNIQUAC), A_{12} e A_{21} (Margules).

Como mencionado na secção 3.2.1., a abordagem de Gaines e Thomas é utilizada com bastante frequência, desde que para tal os dados experimentais abranjam toda a escala de concentrações, caso contrário, o método que deve ser empregue é o de Ioannidis et al. Na Figura 18 estão representados os dados de $\ln K_{aB}^A$ vs $Y_{Ca^{2+}}$ para o sistema $Ca^{2+}/Mg^{2+}/Cl^-$ /Amberjet 1200H, juntamente com o polinómio de ajuste que foi depois substituído na equação (16) para obter $K_B^A = 3.229$. Opostamente, em muitos casos não existem dados experimentais em toda a gama de concentrações, tais como: $Mg^{2+}/K^+/Cl^-$ /Amberjet 1200H, onde $0.47 < y_{Mg^{2+}} < 0.97$, $K^+/Na^+/Cl^-$ /clinoptilolite, onde $0.23 < y_{K^+} < 0.96$, e $Ca^{2+}/K^+/Cl^-$ /clinoptilolite onde $0.0019 < y_{Ca^{2+}} < 0.66$. Na Figura 19 representam-se graficamente as constantes de equilíbrio para estes sistemas binários, calculados pelo método de Ioannidis et al., adoptando os modelos de Pitzer e Wilson.

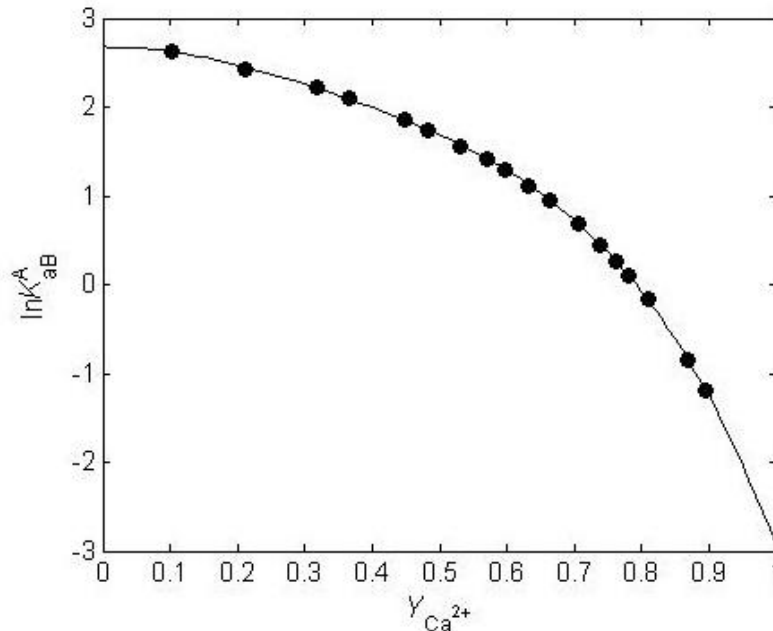


Figura 18 – Ajuste polinomial necessário para o cálculo da constante de equilíbrio de permuta iónica pelo método de GT para o sistema $Ca^{2+}/Mg^{2+}/Cl^-$ /Amberjet 1200H. Dados experimentais de Vo e Shallcross (2005) [101].

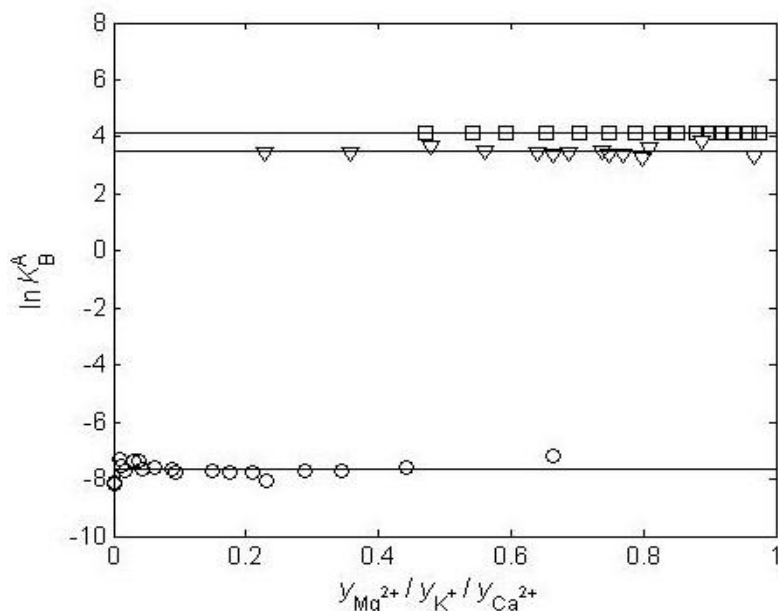


Figura 19 – Constantes de equilíbrio calculadas pelo método de Ioannidis et al. para os sistemas: (□) $Mg^{2+}/K^{+}/Cl^{-}$ /Amberjet 1200H, (▽) $K^{+}/Na^{+}/Cl^{-}$ /clinoptilolite, e (○) $Ca^{2+}/K^{+}/Cl^{-}$ /clinoptilolite. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti [84] e Pabalan [85].

Para finalizar esta secção de modelação do equilíbrio de permuta iónica pretendeu-se avaliar a capacidade preditiva dos modelos estudados, usando-se para o efeito dados dos sistemas binários $Cd^{2+}/H^{+}/NO_3^{-}$ /Amberlite IR-120 a 0.05 e 0.1 N, e $Ca^{2+}/Na^{+}/Cl^{-}$ /clinoptilolite a 0.005, 0.05 e 0.5 N. Para isso, ajustaram-se os parâmetros dos modelos de coeficientes de actividade e a respectiva constante de equilíbrio utilizando os dados experimentais para as concentrações mais elevadas, nomeadamente, 0.1 e 0.5 N. Seguidamente, utilizando os parâmetros e constante de equilíbrio anteriormente calculados, previu-se as isotérmicas para as concentrações mais baixas, designadamente, 0.05 N e 0.005 N. Na Figura 20 estão patentes os valores das fracções de equivalentes estimados versus correlacionados com recurso às equações de Wilson, NRTL, UNIQUAC e Margules. Os valores das médias dos desvios absolutos relativos foram 9.89, 9.63, 9.55 e 11.52% para correlação, enquanto para previsão foram 21.21, 22.91, 20.05 e 18.09% para Wilson, NRTL, UNIQUAC e Margules, respectivamente. Assim, pode-se destacar tanto a capacidade de correlação como a capacidade preditiva dos modelos de $\bar{\gamma}_i$ em análise. É de salientar os bons resultados alcançados pelo modelo de Margules, muito embora seja a equação mais simples em estudo.

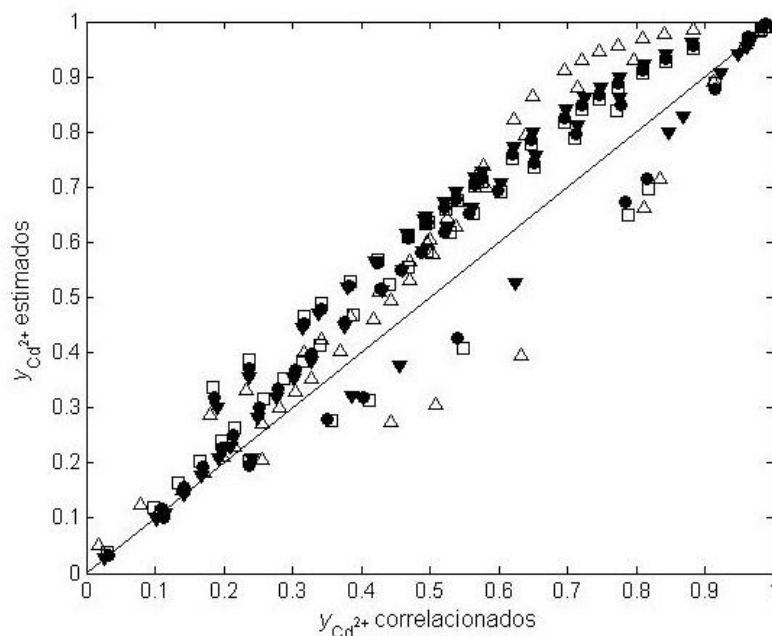


Figura 20 – Equilíbrio da permuta iónica para o sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{H}^{+}/\text{Amberlite IR-120}$ [102]. Resultados previstos vs resultados otimizados para (●) WL, (Δ) MG, (□) NRTL e (▼) UNIQUAC.

5.2. Apresentação e modelação dos dados experimentais

Nesta secção apresentam-se os resultados experimentais obtidos ao longo desta tese. Na primeira parte do estudo começou-se por confirmar que não ocorre permuta do catião tetrapropilamónio (TPA^{+}) com o contra-íão da matriz do ETS-4 (Na^{+}) e mediu-se a pureza da base rectificadora de pH (TPAOH). De seguida, discute-se o equilíbrio do sistema aquoso $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{ETS-4}$ e a sua modelação, bem como as curvas cinéticas de remoção medidas neste trabalho utilizando TPAOH e NaOH para fixar o pH. O capítulo finaliza com a análise de espectros de FTIR do ETS-4 antes e depois da permuta.

5.2.1. Pureza do TPAOH e permuta com o ETS-4

Antes de se iniciar o objectivo principal do trabalho experimental averiguou-se a pureza da base escolhida. Uma vez que, se pretendia ajustar o pH da solução de Hg^{2+} , uma solução de TPAOH foi analisada por espectrofotometria de fluorescência atómica com vapor frio, com a finalidade de encontrar algum vestígio de contaminação por mercúrio. A concentração de Hg^{2+} registada numa solução contendo TPAOH foi de $7.92 \pm 0.62 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, o que significa que a base não é totalmente pura. Isto introduziu uma adição, de mercúrio, às

soluções que se estudaram de 0.00297%. Como a adição de mercúrio às soluções de trabalho, devido à contaminação da base, é muito baixa, e uma vez que, após a adição inicial de solução padrão de nitrato de mercúrio, a concentração inicial de metal é quantificada analiticamente, decidiu-se prosseguir com a ideia inicial da utilização do TPAOH para ajustar o pH da solução.

Após verificar que a contribuição com mercúrio pelo TPAOH para a solução não é significativa, avaliou-se se ocorreria a permuta do catião tetrapropilamónio pelo sódio da matriz do ETS-4. O procedimento adoptado foi explicado na secção 4.3.1, e os resultados obtidos para as duas massas de ETS-4 utilizadas estão patentes nas Figuras 21 e 22.

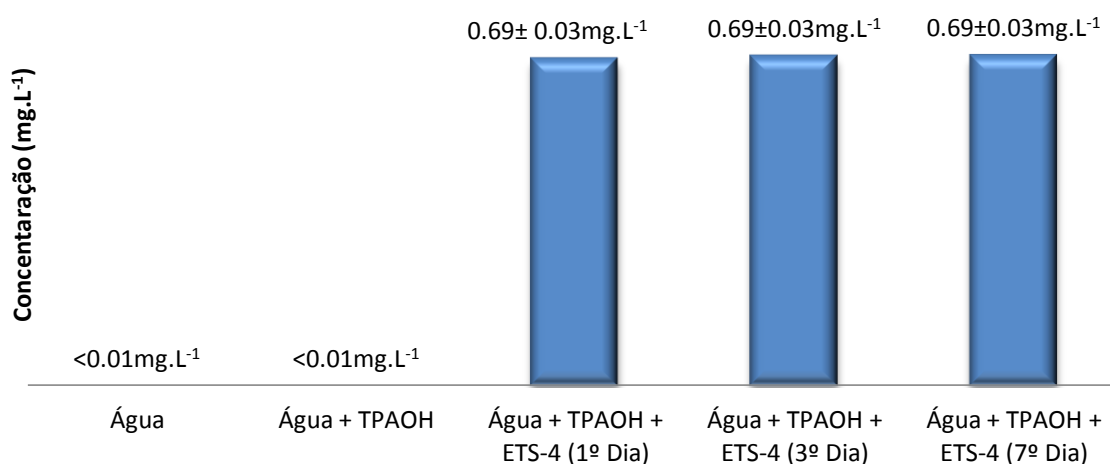


Figura 21 – Concentração de sódio em solução para uma massa de ETS-4 igual a 15.424 mg.

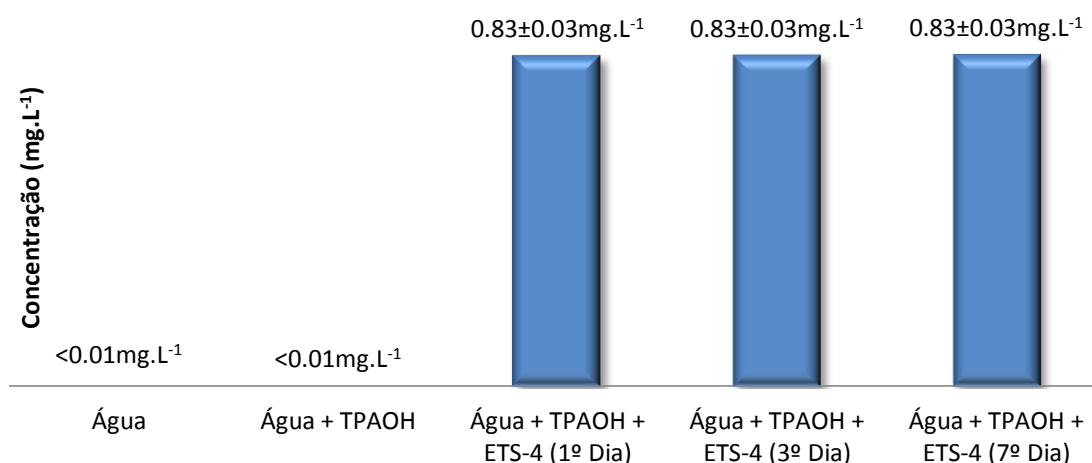


Figura 22 - Concentração de sódio em solução para uma massa de ETS-4 igual a 16.657 mg.

Os resultados obtidos permitem verificar que a concentração de sódio existente em solução aumenta após a adição do ETS-4 e que esse valor se mantém constante durante

uma semana. Este facto poderá dever-se à utilização de uma solução alcalina de NaOH na síntese do ETS-4 e por isso, existirem resíduos de sódio na superfície do ETS-4.

Com o intuito de testar esta hipótese e de eliminar quaisquer restos de sódio presente na superfície do ETS-4, para evitar a competição com o mercúrio, lavou-se o ETS-4 abundantemente com água ultra-pura, como descrito na secção 4.2.1. Para avaliar a eficiência da lavagem do ETS-4 e para testar a hipótese anteriormente enunciada, prepararam-se duas soluções, uma com o ETS-4 lavado e outro com ETS-4 sem nenhum tipo de tratamento e determinou-se a concentração de sódio, nas duas soluções e após tempos de contacto diferentes. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 23.

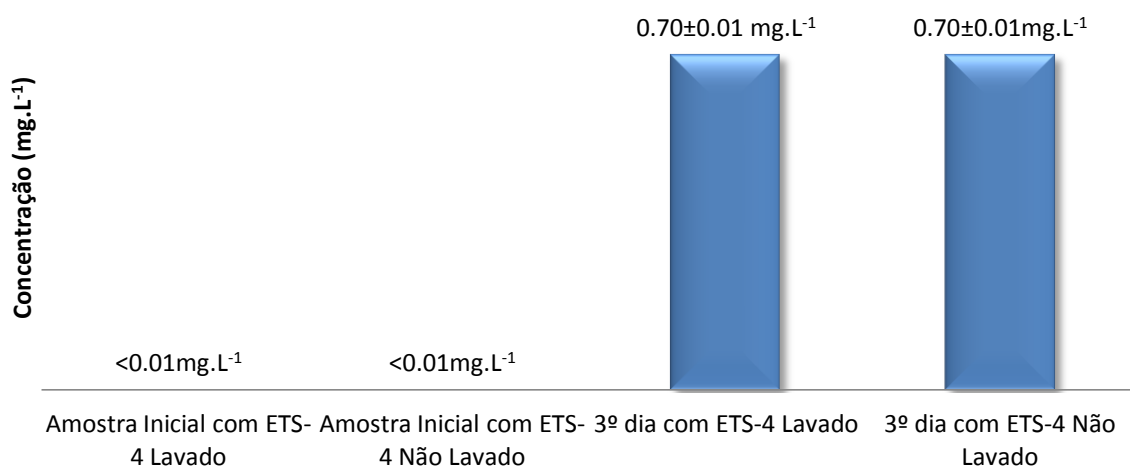


Figura 23 - Concentração de sódio em solução com e sem lavagem de ETS-4.

Pode-se constatar que após a lavagem do ETS-4 com água, a solução deixa de conter sódio, ou que a concentração é inferior ao limite de detecção, por ser muito baixa. Para além disso, verificou-se ainda que passados três dias a solução continua sem conter sódio em solução, o que corresponde à ausência de permuta do catião tetrapropilamónio com o sódio do ETS-4. O mesmo se pode concluir devido à constância da concentração de sódio na solução contendo o ETS-4 sem nenhum tratamento de lavagem.

5.2.2. Equilíbrio binário

Com o intuito de obter a isotérmica do sistema aquoso $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$, foram realizadas experiências que visaram à obtenção de pontos experimentais de equilíbrio, através da recolha de amostras da solução, passados vinte e quatro, quarenta e oito, setenta e duas e oitenta horas. Este procedimento permitiu encontrar o equilíbrio quando este era

atingido. As Figuras 23 e 24 ilustram a estratégia adoptada para a obtenção dos pontos de equilíbrio da isotérmica.

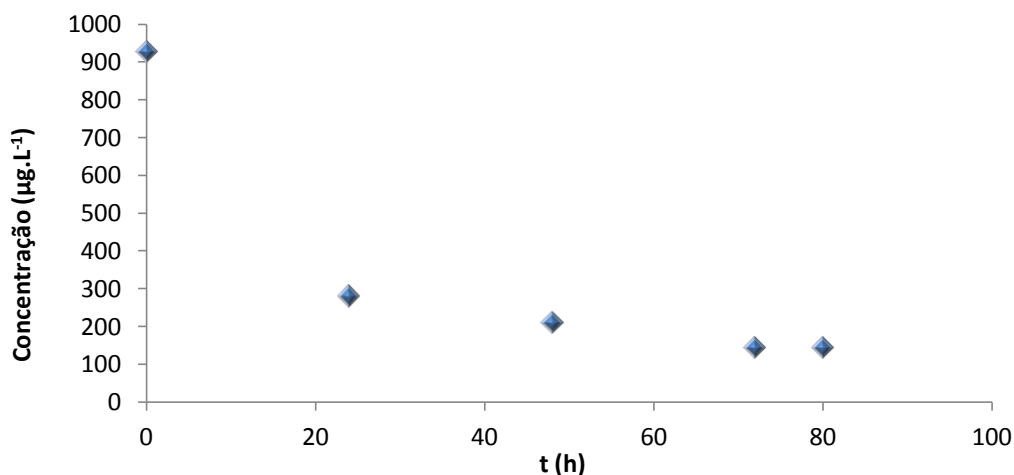


Figura 24 - Evolução da concentração ao longo do tempo com uma massa de ETS-4 de 25.115 mg.

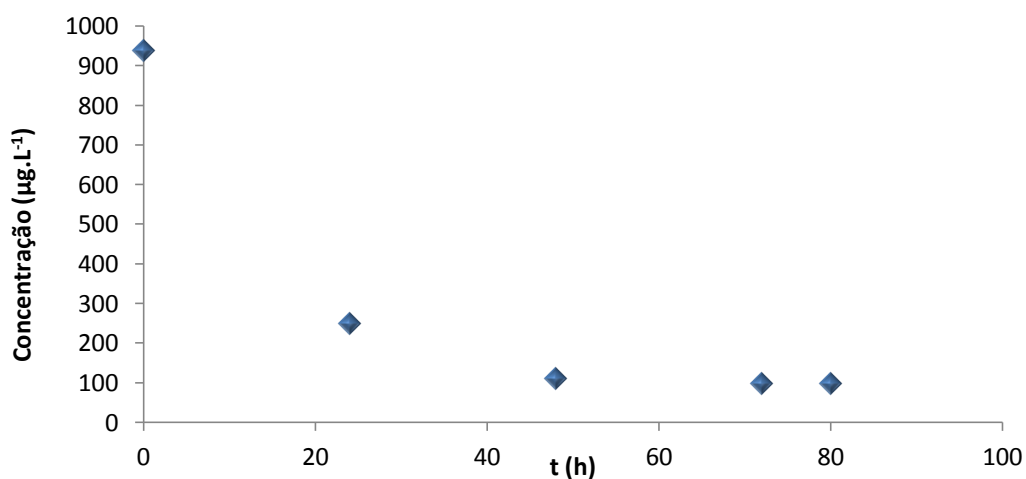


Figura 25 - Evolução da concentração ao longo do tempo com uma massa de ETS-4 de 40.451 mg.

O comportamento é unânime nas duas experiências, isto é, a concentração vai diminuindo ao longo do tempo, sendo que, nas primeiras vinte e quatro horas é removido grande parte de mercúrio em solução.

Na Figura 26 mostra-se a isotérmica do sistema aquoso $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{ETS-4}$ representada em termos de fracções molares de mercúrio (II).

O conjunto total de pontos foi utilizado para otimizar parâmetros de Wilson, NRTL e UNIQUAC, recorrendo ao método de Ioannidis et al. para o cálculo da constante de equilíbrio, uma vez que os pontos experimentais disponíveis estão longe de varrer toda a

gama de concentrações. Nestas circunstâncias, o método de Gaines e Thomas não é aplicável. Os resultados encontram-se na Tabela 7.

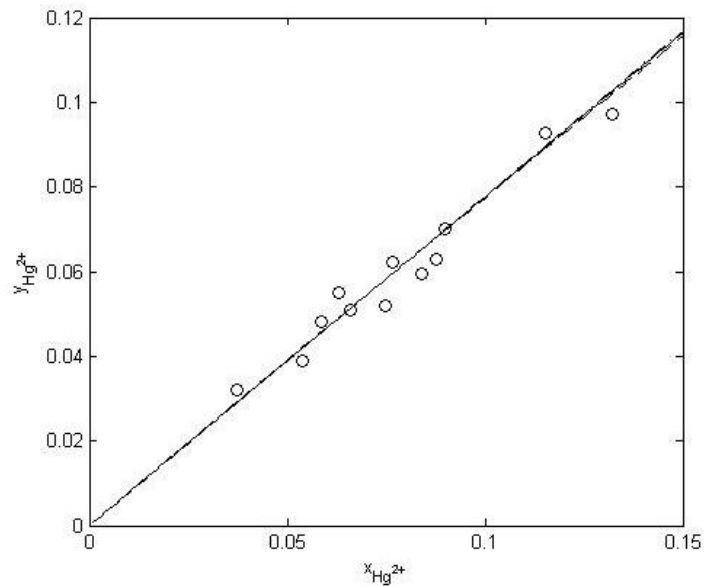


Figura 26 – Isotérmica para o equilíbrio do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$ (o). Resultados da modelação: (—) WL, (---) UNIQUAC e, (—•—) NRTL.

Para modelar os pontos obtidos experimentalmente, foi utilizado o modelo de Debye-Hückel para a solução, uma vez que na literatura não existem os valores dos parâmetros de Pitzer, e para o permutador utilizou-se os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC.

Tabela 7 - Parâmetros calculados para a isotérmica do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+$ com ETS-4.

Sistema	K_B^A	Parâmetros do Modelo de Wilson		AARD (%)
		Λ_{ij}	Λ_{ji}	
$\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+$	3.3684	0.5679	1.7609	6.39
Sistema	K_B^A	Parâmetros do Modelo de NRTL		AARD (%)
		Δg_{ij}	Δg_{ji}	
$\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+$	3.3851	-1615.8	1508.3	6.42
Sistema	K_B^A	Parâmetros do Modelo de UNIQUAC		AARD (%)
		μ_{ij}	μ_{ji}	
$\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+$	3.3456	-288.3	288.3	6.33

Pelos resultados patentes na Tabela 7 constata-se que o desempenho dos modelos é equiparável.

Seguidamente, expõe-se a curva cinética de remoção de mercúrio utilizando o TPAOH e NaOH, como correctores de pH (Figura 27).

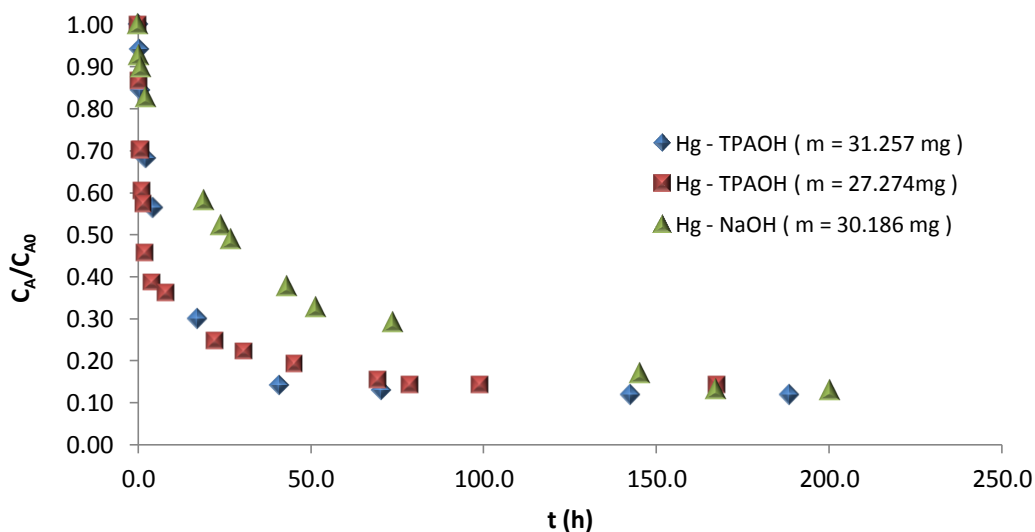


Figura 27 – Curva de remoção de Hg^{2+} em solução em função do tempo.

Como se pode constatar, a remoção de mercúrio em solução atinge o equilíbrio rapidamente, demorando sensivelmente setenta e cinco horas, o que perfaz pouco mais de três dias, quando se utiliza TPAOH. Na utilização de NaOH o equilíbrio é atingido mais tardiamente, demorando cerca de cento e sessenta horas, ou seja, quase sete dias. A remoção aproxima-se de 90% em ambos os casos, o que traduz a selectividade do ETS-4 para o mercúrio.

Uma vez que se alterou a base utilizada, sentiu-se necessidade de verificar se existe diferença significativa na remoção de mercúrio em solução. Na Figura 28 encontra-se a percentagem de remoção, quando se utilizou NaOH e TPAOH para corrigir o valor de pH da solução.

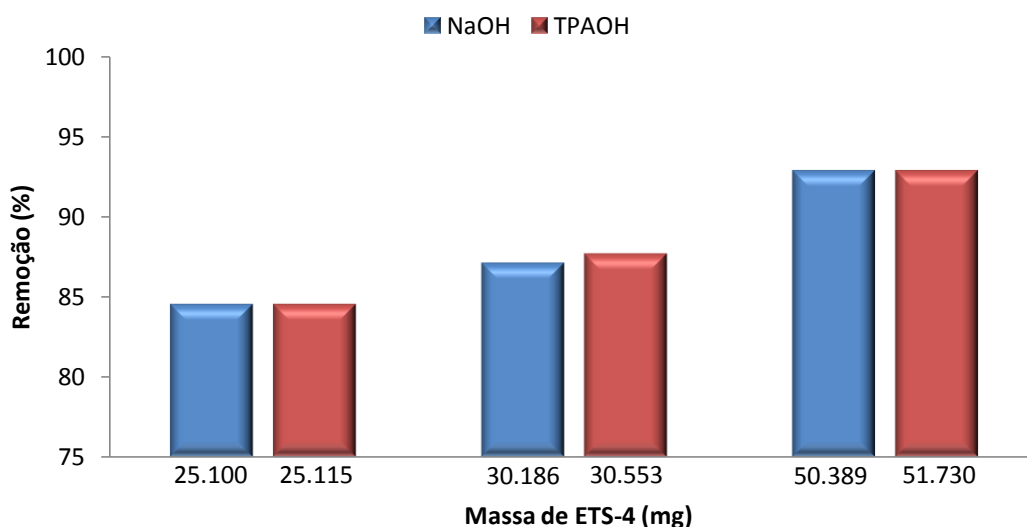


Figura 28 – Comparação dos resultados de remoção utilizando TPAOH e NaOH.

É notório que a alteração da base rectificadora de pH não introduz melhorias consideráveis na remoção de mercúrio em solução. Este facto dita a selectividade do ETS-4 para os cationes de mercúrio, uma vez que, o facto de em solução não existir nenhum catião competidor não se expressar numa melhor remoção.

5.2.3. Análise de espectros de FTIR do ETS-4

Os espectros de FTIR foram adquiridos na gama $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Através do espectro obtido conseguiu-se verificar que, geralmente, não existe diferença entre o ETS-4 nativo e aquele que esteve em contacto com soluções de Hg^{2+} . As amostras aqui analisadas foram: ETS-4; ETS-4 que esteve em contacto com solução de Hg^{2+} e TPAOH; e ETS-4 que esteve em contacto com solução de Hg^{2+} e NaOH. Os resultados encontram-se na Figura 29.

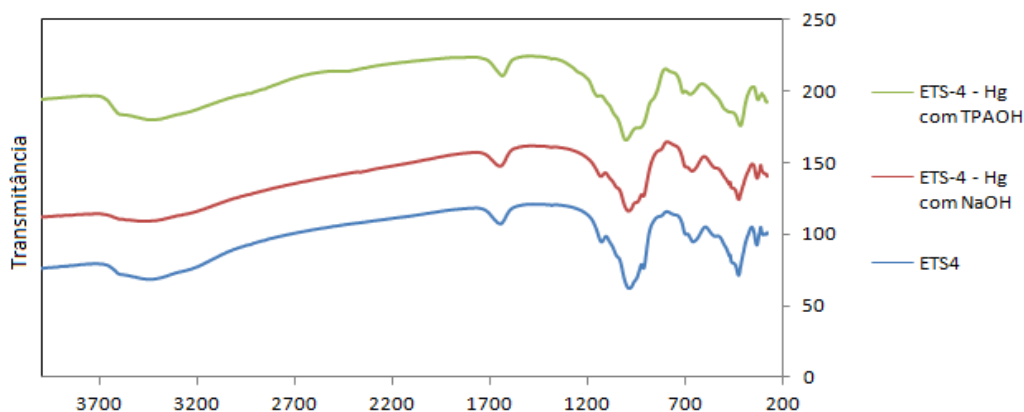


Figura 29 – Espectros de FTIR do ETS-4.

As principais bandas de absorção do ETS-4 são: a banda larga a rondar os 3450 cm^{-1} ; as bandas fortes nos 1650 , 1130 , 990 , 915 , 700 , 665 , 460 e 425 cm^{-1} . A banda larga na região dos 3450 cm^{-1} e a forte banda nos 1650 cm^{-1} são devido à absorção da molécula de água (vibrações de deformação axial (*stretching*, alongamento) do O-H e vibrações de deformação angular (*bending*, deformação), do tipo tesoura (*scissoring*) de H_2O) [104]. As bandas de 990 e 915 cm^{-1} devem-se às vibrações de alongamento da ligação da molécula Si-O, enquanto o pico a 700 cm^{-1} é devido às vibrações de deformação axial do Ti-O, e na faixa de frequência média ($400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) as bandas presentes devem-se às vibrações O-Ti-O, O-Si-O, Si-O-Si, Ti-O-Ti, de deformação radial, do tipo rotação (*rocking*)[105].

6. Conclusões

O objectivo fundamental desta dissertação foi estudar o processo de permuta iónica, a nível teórico e experimental, em particular isotérmicas de equilíbrio. A modelação foi essencialmente conduzida com dados da literatura; a parte experimental do trabalho visou a medição da isotérmica do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$ e de três curvas cinéticas de remoção de Hg^{2+} de soluções aquosas.

Primeiramente, efectuou-se uma revisão bibliográfica aprofundada sobre as abordagens e modelos para representação de isotérmicas. Esta revisão permitiu dividi-los em três grupos: modelos baseados na lei de acção das massas, modelos que traduzem a permuta iónica como um processo de adsorção, e um último grupo baseado na lei da acção das massas onde os desvios à idealidade no permutador são explicados pela existência de grupos funcionais distintos ou com energias de ligação diferentes.

Nesta tese aplicou-se a lei da acção das massas a dados da literatura e aos pontos de equilíbrio medidos experimentalmente. Pretendeu-se comparar o desempenho de quatro modelos de coeficientes de actividade no permutador, sendo eles: Wilson, Margules, NRTL e UNIQUAC. Os dois últimos nunca foram testados anteriormente, recebendo uma particular atenção nesta dissertação. Os desvios à idealidade na solução foram estimados pela equação de Pitzer, mas também se realizaram cálculos com a equação de Debye-Hückel. Os resultados obtidos foram muito equivalentes, com ligeira vantagem usando a equação de Pitzer, uma vez que as forças iónicas da solução ficavam abaixo de 0.1 molal, ou seja, dentro do domínio de validade de Debye-Hückel.

A optimização das constantes de equilíbrio foi feita pelas abordagens de Gaines e Thomas e de Ioannidis et al. A primeira necessita da isotérmica em toda a gama de concentrações, enquanto a segunda não apresenta essa limitação. Dos catorze sistemas estudados, oito tiveram que ser tratados pela metodologia de Ioannidis et al. Nos restantes seis, os cálculos foram realizados das duas formas, não se detectando diferenças mensuráveis.

A associação iónica em solução foi tida em consideração nesta tese sempre que possível, uma vez que na literatura nem sempre se encontram dados para calcular as constantes da equação de Kester e Pytkowicz. Observaram-se ligeiras melhorias nos resultados obtidos com esta abordagem, uma vez que se trabalhou com sistemas onde a força iónica era reduzida. Em trabalhos futuros era interessante testar esta teoria com soluções mais concentradas, de forma a averiguar se ocorrem alterações significativas.

Em termos globais, a modelação do equilíbrio foi analisada e validada com dados experimentais da literatura (num total de catorze sistemas binários), compreendendo electrólitos simétricos (1-1 e 2-2) e assimétricos (1-2 e 1-3), e normalidades em solução distintas. O estudo comparativo dos quatro modelos de coeficientes de actividade no permutador forneceu resultados muito similares: $AARD_{WL} = 5.24\%$, $AARD_{NRTL} = 6.28\%$, $AARD_{UNIQUAC} = 6.27\%$, $AARD_{MG} = 6.41\%$. Isto permite concluir que as quatro expressões de $\bar{\gamma}_i$ são igualmente aplicáveis. No entanto, é relevante notar que o modelo de Margules exhibe um comportamento anormal nas zonas de elevada concentração, tal não acontecendo com os outros dois.

No que diz respeito à capacidade preditiva dos modelos, esta foi testada com dados experimentais de dois sistemas com concentrações distintas. Os resultados mostraram que os modelos fornecem previsões comparáveis ($AARD_{WL} = 21.21\%$, $AARD_{NRTL} = 22.91\%$, $AARD_{UNIQUAC} = 20.05\%$, $AARD_{MG} = 18.09\%$), o que, mais uma vez, valida as equações de NRTL e UNIQUAC face às já conhecidas. É de salientar o bom desempenho da equação de Margules. O estudo do caso ideal, ou seja, não considerando desvios à idealidade na solução e no permutador, também foi efectuado. Para dois sistemas analisados obtiveram-se sempre maus resultados.

O trabalho experimental realizado compreendeu a remoção de iões Hg^{2+} de soluções aquosas utilizando ETS-4 a pH 6. A utilização do hidróxido de tetrapropilamónio (TPAOH) para fixar o pH e a comparação com o NaOH foram estudadas, concluindo-se que não originam equilíbrios diferentes. O TPA^+ foi seleccionado após se constatar que não permutava com o catião sódio do ETS-4, não sendo, desta forma, competidor com o mercúrio pelos centros activos do ETS-4. Isto deve-se ao facto de o TPA^+ ter um raio iónico superior ao diâmetro médio dos poros do ETS-4 (3-4 Å).

Das curvas cinéticas obtidas observa-se que o equilíbrio se atinge ao fim de cerca de 75 horas quando se usa TPAOH e de 170 horas com NaOH. Este resultado justifica-se pelo facto de a força directriz para o transporte de massa no primeiro caso ser muito superior, uma vez que o TPA^+ não é permutável, ao contrário do Na^+ .

Para além disso, estes resultados permitiram concluir que o titanossilicato apresenta uma elevadíssima afinidade para os iões mercúrio(II), uma vez que a sua fracção molar na

solução aquosa onde se usou NaOH é da ordem de 10^{-3} e na solução corrigida com TPAOH atinge cerca de 0.15, embora a remoção final de equilíbrio seja a mesma.

A isotérmica do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{ETS-4}$ foi modelada pela lei da acção das massas e com a abordagem de Ioannidis et al. A constante de equilíbrio e os parâmetros das equações de Wilson, NRTL e UNIQUAC foram optimizados, permitindo representar bem o equilíbrio com desvios muito semelhantes: $AARD_{\text{WL}} = 6.39\%$, $AARD_{\text{NRTL}} = 6.42\%$, $AARD_{\text{UNIQUAC}} = 6.33\%$.

Por último, tentou-se detectar por análise FTIR alterações no ETS-4 decorrentes da permuta iónica. Para isso procedeu-se à análise do material proveniente de três ensaios distintos: i) ETS-4 nativo; ii) ETS-4 em solução de mercúrio(II) com TPAOH; iii) ETS-4 em solução de mercúrio(II) com NaOH. Os resultados não evidenciaram quaisquer diferenças entre os diferentes sólidos, pelo menos na gama de condições experimentais estudada.

7. Bibliografia

1. *The EU Water Framework Directive - integrated river basin management for Europe*. European Commission Environment 22-02-2011]; Available from: http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html.
2. Otero, M. ; Lopes, C. B.; Coimbra, J.; Ferreira, T. R.; Silva, C. M.; Lin, Z.; Rocha, J.; Pereira, E.; Duarte, A. C., *Priority pollutants (Hg^{2+} and Cd^{2+}) removal from water by ETS-4 titanosilicate*. Desalination, 2009. 249(2): p. 742-747.
3. Kirk, R.E. and D.F. Othmer, *Mass Transfer to Neuroregulators*, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, M. Howe-Grant, Editor. 1995, Wiley-Interscience: Boston; Vol. 16.
4. Burke, R., *Hazardous Materials Chemistry for Emergency Responders*. 1997, Boca Raton (FL) - USA: CRC Press.
5. Weiner, E.R., *Applications of Environmental Chemistry: A Practical Guide for Environmental Professionals*. 2000: CRC Press.
6. Tamás, M. ; Labarre, J.; Toledano, M.; Wysocki, R., *Mechanisms of toxic metal tolerance in yeast*, in *Molecular Biology of Metal Homeostasis and Detoxification*, M. Tamas and E. Martinoia, Editors. 2006, Springer Berlin / Heidelberg. p. 395-454.
7. Pereira, M.E., *Avaliação da Influência da Força Iónica e do pH da Água na Dessorção de Mercúrio de um Sedimento Contaminado*. 1989, Universidade de Aveiro: Aveiro. (Relatório apresentado para provas de aptidão pedagógica e capacidade científica)
8. Wilkinson, A. ; Bailey, A.; Curry, E.; Liu, M.; Nieman, J. *Metals in Health and Disease*. 2010 28 de Dezembro de 2010]; Available from: <http://www.portfolio.mvm.ed.ac.uk/studentwebs/session2/group29/index.htm>.
9. Pereira, M.E., *Especiação Química e Física de Mercúrio em Águas Naturais*. 1989, Universidade de Aveiro: Aveiro. (Relatório apresentado para provas de aptidão pedagógica e capacidade científica)
10. CERCLA. (*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act*) *Priority List of Hazardous Substances*. 2007 [cited 2010 28 de Dezembro de 2010]; Available from: <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>.
11. Bailey, S.E. ; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. D., *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water Research, 1999. 33(11): p. 2469-2479.
12. Rich, G. and K. Cherry, *Hazardous Waste Treatment Technologies*. 1987 New York: Pudvan Publishers.
13. Fu, F.L. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. Journal of Environmental Management, 2011. 92(3): p. 407-418.
14. Rousseau, R.W., *Handbook of Separation Process Technology*. 1987, New York: Wiley-Interscience.
15. Martins, R.J.E., *Acumulação e Libertação de Metais Pesados por Briófitas Aquáticas*, in *Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*. 2004, Universidade do Porto: Porto. (Tese de Doutoramento)

16. Figueiredo, J.L. and F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*. 2 ed. 2007, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
17. Quintelas, C., *Implementação e Desenvolvimento de Sistemas para a Fixação de Metais Pesados*, in *Universidade do Minho*. 2007, Universidade do Minho: Braga. (Tese de Doutoramento)
18. Ahalya, N., T.V. Ramachandra, and R.D. Kanamadi, *Biosorption of Heavy Metals*. Research Journal of Chemistry and Environment, 2003. 7(4).
19. Das, N., R. Vimala, and P. Karthika, *Biosorption of heavy metals - An overview*. Indian Journal Of Biotechnology, 2008. 7: p. 159-169.
20. Kapoor, A. and T. Viraraghavan, *Biosorption of heavy metals on Aspergillus niger: Effect of pretreatment*. Bioresource Technology, 1998. 63(2): p. 109-113.
21. Aksu, Z. and G. Dönmez, *Comparison of Copper(II) biosorptive properties of live and treated Candida SP*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2001. 36(3): p. 367-381.
22. Teixeira Tarley, C.R. and M.A. Zezzi Arruda, *Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents*. Chemosphere, 2004. 54(7): p. 987-995.
23. Modak, J. and K. Natarajan, *Biosorption of metals using nonliving biomass - A review*. Minerals And Metallurgical Processing, 1995. 12(4): p. 189-196.
24. Ahluwalia, S.S. and D. Goyal, *Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater*. Bioresource Technology, 2007. 98(12): p. 2243-2257.
25. Ferdov, S. ; Lin, Z.; Sá Ferreira, R. A.; Correia, M. R., *Hydrothermal synthesis, structural, and spectroscopic studies of vanadium substituted ETS-4*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. 110(2-3): p. 436-441.
26. Helfferich, F., *Ion Exchange*. 1995, New York: Dover Publications.
27. Seader, J.D. and E.J. Henley, *Separation Process Principles*. 2 ed. 2006, New York: John Wiley & Sons.
28. Schweitzer, P.A., *Handbook of separation techniques for chemical engineers*. 3 ed. 1997, New York: McGraw-Hill.
29. Álvarez-Ayuso, E. and A. García-Sánchez, *Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 147(1-2): p. 594-600.
30. Lee, H.S. ; Jung, C. H.; Chung, H.; Lee, M. Y.; Yang, J., *Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues*. Process Biochem, 1998. 33(2):: p. 205-11.
31. Chang, L. and B.J. McCoy, *Alternative waste minimization analyses for the printed circuit board industry: examples for small and large manufactures*. Environ Progr, 1991. 10:110.
32. Lee, I.H., Y.-C. Kuan, and J.-M. Chern, *Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange*. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2007. 38(1): p. 71-84.

33. Schlichter, B. ; Mavrov, V.; Erwe, T.; Chmiel, H., *Regeneration of bonding agents loaded with heavy metals by electrodialysis with bipolar membranes*. Journal of Membrane Science, 2004. 232(1-2): p. 99-105.
34. Mohammadi, T., A. Razmi, and M. Sadrzadeh, *Effect of operating parameters on Pb^{2+} separation from wastewater using electrodialysis*. Desalination, 2004. 167: p. 379-385.
35. McBain, J.W., *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*. 1932, London: George Routledge and Sons.
36. Ferreira, A.J.F., *Síntese e Caracterização de Titanossilicatos Microporosos*, in *Departamento de Química*. 1997, Universidade de Aveiro: Aveiro.
37. Szostak, R., *Molecular sieves : principles of synthesis and identification*. 1989, New York: Van Nostrand Reinhold.
38. Breck, D.W., *Zeolite molecular sieves : structure, chemistry, and use*. 1984, Malabar (FL): Krieger.
39. Xu, R. ; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J., *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. 2007, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
40. Rocha, J.G., V.S. Félix, and M.W. Anderson, *Microporous Titanosilicates and other Novel Zeolite-Type Solids: Titanossilicatos Microporosos e outros Sólidos Zeolíticos Novos*, in *Revista Portuguesa de Química* 1996, Sociedade Portuguesa de Química p. 35-46.
41. Kulprathipanja, S., *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, ed. Wiley-VCH. 2010, Illinois, USA.
42. Kesraoui-Ouki, S., C.R. Cheeseman, and R. Perry, *Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1994. 59(2): p. 121-126.
43. Mer'kov, A.N. ; Bussen, I. V.; Goiko, E. A.; Kulëchitskaya, E. A.; Menëshikov, Y. P.; Nedorezova, A. P., *Raite and zorite, new minerals from the Lovozero Tundra*. Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva, 1973. 102(1).
44. Sandomirsky, P.A. and N.V. Belov, *The OD structure of zorite*. Kristallografiya, 1979. 24(6): p. 1198-1210.
45. Taramasso, M., G. Perego, and B. Notari, *Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides*. 1983, Snamprogetti S.p.A: Italy.
46. Lin, Z. ; Rocha, J.; Brandão, P.; Ferreira, A.; Esculcas, A. P.; Pedrosa de Jesus, J. D.; Philippou, A.; Anderson, M. W., *Synthesis and Structural Characterization of Microporous Umbite, Penkvilksite, and Other Titanosilicates*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. 101(36): p. 7114-7120.
47. Ko, Y. and W. Ahn, *Characterization and catalytic properties of titanium silicalite-1 catalyst*. Korean Journal of Chemical Engineering, 1998. 15(2): p. 182-191.
48. Kuznicki, S.M., *Large Pored Crystalline Titanium Molecular Sieve Zeolites*. 1991, Engelhard Corporation.

49. Kuznicki, S.M., *Preparation of Small - Pored Crystalline Titanium Molecular Sieve Zeolites*. 1990, Engelhard Corporation.
50. Das, T., A. Chandwadkar, and S. Sivasanker, *Preparation, characterization and catalytic properties of the microporous titanosilicate, ETS-10*. Bulletin of Materials Science, 1994. 17(6): p. 1143-1153.
51. Bortun, A.I., L.N. Bortun, and A. Clearfield, *Evaluation of Synthetic Inorganic Ion Exchangers for Cesium and Strontium Removal from Contaminated Groundwater and Wastewater*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1997. 15(5): p. 909-929.
52. Decaillon, J.G. ; Andres, Y.; Mokili, B. M.; Abbe, J. C.; Tournoux, M.; Patarin, J., *Study of the ion exchange selectivity of layered titanosilicate $Na_3(Na,H)Ti_2O_2[Si_2O_6]_{22}H_2O$, AM-4, for strontium*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2002. 20(2): p. 273-29.
53. Koudsi, Y. and A. Dyer, *Sorption of ^{60}Co on a synthetic titanosilicate analogue of the mineral penkvilksite-2O and antimonysilicate*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001. 247(1): p. 209-219.
54. Lopes, C.B. ; Otero, M.; Coimbra, J.; Pereira, E.; Rocha, J.; Lin, Z.; Duarte, A., *Removal of low concentration Hg^{2+} from natural waters by microporous and layered titanosilicates*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. 103(1-3): p. 325-332.
55. Ferreira, T.R. ; Lopes, C. B.; Lito, P. F.; Otero, M.; Lin, Z.; Rocha, J.; Pereira, E.; Silva, C. M.; Duarte, A., *Cadmium(II) removal from aqueous solution using microporous titanosilicate ETS-4*. Chemical Engineering Journal, 2009. 147(2-3): p. 173-179.
56. Popa, K. ; Pavel, C. C.; Bilba, N.; Cecal, A., *Purification of wastewater containing $^{60}Co^{2+}$, $^{115m}Cd^{2+}$ and $^{203}Hg^{2+}$ radioactive ions by ETS-4 titanosilicate*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006. 269(1): p. 155-160.
57. Barreira, L.D.; Lito, P. F.; Antunes, B. M.; Otero, M.; Lin, Z.; Rocha, J.; Pereira, E.; Duarte, A. C.; Silva, C. M., *Effect of pH on cadmium (II) removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4*. Chemical Engineering Journal, 2009. 155(3): p. 728-735.
58. Camarinha, E.D.; Lito, P. F.; Antunes, B. M.; Otero, M.; Lin, Z.; Rocha, J.; Pereira, E.; Duarte, A. C.; Silva, C. M., *Cadmium(II) removal from aqueous solution using microporous titanosilicate ETS-10*. Chemical Engineering Journal, 2009. 155(1-2): p. 108-114.
59. Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler, and E.G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3 ed. 1999, Prentice-Hall.
60. Pinho, S.A., *Phase Equilibria in Electrolytes Systems*, in *Departamento de Química da Faculdade de Engenharia*. 2000, Universidade do Porto: Porto. (Tese de Doutoramento)
61. Azevedo, E.G., *Termodinâmica Aplicada*. 3 ed. 2011, Lisboa: Escolar Editora.

62. Lin, Y. ; Kate, A. t.; Mooijer, M.; Delgado, J.; Fosbøl, P. L.; Thomsen, K., *Comparison of activity coefficient models for electrolyte systems*. AIChE Journal, 2010. 56(5): p. 1334-1351.
63. Wilczek-Vera, G. and J.H. Vera, *Peculiarities of the Thermodynamics of Electrolyte Solutions: A Critical Discussion*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2003. 81(1): p. 70-79.
64. Dranoff, J. and L. Lapidus, *Equilibrium in Ternary Ion Exchange Systems*. Industrial and Engineering Chemistry, 1957. 49(8): p. 1297-1302.
65. Pieroni, L.J. and J.S. Dranoff, *Ion exchange equilibria in a ternary system*. AIChE Journal, 1963. 9(1): p. 42-45.
66. Mumford, K.A. ; Shallcross, D. C.; Snape, I.; Stevens, G. W., *Application of a Temperature-Dependent Semiempirical Thermodynamic Ion-Exchange Model to a Multicomponent Natural Zeolite System*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. 47(21): p. 8347-8354.
67. Smith, R.P. and E.T. Woodburn, *Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system SO_4^{2-} - NO_3^- -Cl from data of binary systems*. AIChE Journal, 1978. 24(4): p. 577-587.
68. Vamos, R.J. and C.N. Haas, *Reduction of ion-exchange equilibria data using an error in variables approach*. AIChE Journal, 1994. 40(3): p. 556-569.
69. Shallcross, D.C., C.C. Herrmann, and B.J. McCoy, *An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria*. Chemical Engineering Science, 1988. 43(2): p. 279-288.
70. Allen, R.M., P.A. Addison, and A.H. Dechapunya, *The characterization of binary and ternary ion exchange equilibria*. The Chemical Engineering Journal, 1989. 40(3): p. 151-158.
71. Allen, R.M. and P.A. Addison, *Ion Exchange Equilibria for Ternary Systems from Binary Exchange Data*. The Chemical Engineering Journal, 1990. 44(3): p. 113-118.
72. Lucas, A.d. ; Valverde, J. L.; Cañtzares, P.; Rodriguez, L., *Ion -Exchange Equilibria of DL-Lysine Monohydrochloride on Amberlite IRA-420*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1995. 13(6): p. 1123-1143.
73. Novosad, J. and A.L. Myers, *Thermodynamics of Ion-Exchange as an Adsorption Process*. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1982. 60(4): p. 500-503.
74. Melis, S., G. Cao, and M. Morbidelli, *A New Model for the Simulation of Ion-Exchange Equilibria*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. 34(11): p. 3916-3924.
75. Zheng, Z., R.G. Anthony, and J.E. Miller, *Modeling Multicomponent Ion Exchange Equilibrium Utilizing Hydrous Crystalline Silicotitanates by a Multiple Interactive Ion Exchange Site Model*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997. 36(6): p. 2427-2434.
76. Valverde, J.L., A. de Lucas, and J.F. Rodríguez, *Comparison between Heterogeneous and Homogeneous Mass Action Models in the Prediction of*


- Ternary Ion Exchange Equilibria*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998. 38(1): p. 251-259.
77. Gaines, J.G.L. and H.C. Thomas, *Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption*. The Journal of Chemical Physics, 1953. 21(4): p. 714-718.
 78. Ioannidis, S., A. Anderko, and S.J. Sanders, *Internally consistent representation of binary ion exchange equilibria*. Chemical Engineering Science, 2000. 55(14): p. 2687-2698.
 79. Lewis, G.N. and J.M. Randall, J. Am. Chem. Soc., 1921. 43.
 80. Zemaitis, J.F. ; Clark, D. M.; Rafal, M.; Scrivner, N. C., *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Application*. 1986: Wiley-AIChE.
 81. Robinson, R.A. and R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*. 2 ed. 1959, London: Butterworth Scientific Publications.
 82. Pitzer, K.S., *Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations*. The Journal of Physical Chemistry, 1973. 77(2): p. 268-277.
 83. Pitzer, K.S., J.C. Peiper, and R.H. Busey, *Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1984. 13(1): p. 1-102.
 84. Pabalan, R.T. and F.P. Bertetti, *Experimental and Modeling Study of Ion Exchange Between Aqueous Solutions and the Zeolite Mineral Clinoptilolite*. Journal of Solution Chemistry, 1999. 28(4): p. 367-393.
 85. Pabalan, R.T., *Thermodynamics of ion exchange between clinoptilolite and aqueous solutions of Na^+/K^+ and $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$* . Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. 58(21): p. 4573-4590.
 86. Torres, J.C. and J.C. Gubulin, *Prediction of ion-interaction parameters of binary 2:1 and 2:2 ion-exchange systems by the coupling of the Margules model with a linear free energy correlation approach*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. 126(1-2): p. 182-191.
 87. ELPRINCE, A.M. and K.L. BABCOCK, *Prediction of Ion-Exchange Equilibria in Aqueous Systems With More Than Two Counter-Ions*. Soil Science, 1975. 120(5): p. 332-338.
 88. Vo, B.S. and D.C. Shallcross, *Multi-Component Ion Exchange Equilibria Prediction*. Chemical Engineering Research and Design, 2003. 81(10): p. 1311-1322.
 89. Kester, D.R. and R.M. Pytkowicz, *Theoretical model for the formation of ion-pairs in seawater*. Marine Chemistry, 1975. 3(4): p. 365-374.
 90. Majer, V. and K. Štulík, *A study of the stability of alkaline-earth metal complexes with fluoride and chloride ions at various temperatures by potentiometry with ion-selective electrodes*. Talanta, 1982. 29(2): p. 145-148.
 91. Johnson, K.S. and R.M. Pytkowicz, *Ion association of chloride and sulphate with sodium, potassium, magnesium and calcium in seawater at 25°C*. Marine Chemistry, 1979. 8(1): p. 87-93.

92. Atlas, E., C. Culberson, and R.M. Pytkowicz, *Phosphate association with Na⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ in seawater*. Marine Chemistry, 1976. 4(3): p. 243-254.
93. De Robertis, A. ; Rigano, C.; Sammartano, S.; Zerbinati, O., *Ion association of Cl⁻ with Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ in aqueous solution at 10 < T < 45 ° C and 0 < I < 1 mol l⁻¹: A literature data analysis*. Thermochimica Acta, 1987. 115(0): p. 241-248.
94. Mehablia, M.A., D.C. Shallcross, and G.W. Stevens, *Prediction of multicomponent ion exchange equilibria*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(14): p. 2277-2286.
95. Vo, B.S. and D.C. Shallcross, *Modeling Solution Phase Behavior in Multicomponent Ion Exchange Equilibria Involving H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺ Ions*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005. 50(6): p. 1995-2002.
96. Philippou, A. and M.W. Anderson, *Structural investigation of ETS-4*. Zeolites, 1995. 16(2-3): p. 98-107.
97. Lopes, C.B. ; Otero, M.; Lin, Z.; Silva, C. M.; Pereira, E.; Rocha, J.; Duarte, A. C., *Effect of pH and temperature on Hg²⁺ water decontamination using ETS-4 titanossilicate*. Journal of Hazardous Materials, 2010. 175(1-3): p. 439-444.
98. Cardoso, S.P., *Determinação experimental e modelação da remoção de Cd²⁺ e Hg²⁺ de soluções aquosas usando ETS-4*, in Departamento de Química. 2010, Universidade de Aveiro: Aveiro. (Tese de Mestrado)
99. Lopes, C.B., *Remoção de Mercúrio (II) de Soluções Aquosas utilizando Materiais Microporosos*, in Departamento de Química. 2009, Universidade de Aveiro: Aveiro. (Tese de Doutoramento)
100. Rood, B.E. and C.L. Sanford, *Mercury determination in the environment*, in *Encyclopedia of Environmental Pollution and Cleanup*, R.A. Meyers and D.K. Dittrick, Editors. 1999, John Wiley & Sons, Inc.: New York. p. 984-985.
101. Vo, B.S. and D.C. Shallcross, *Ion Exchange Equilibria Data for Systems Involving H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺ Ions*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005. 50(3): p. 1018-1029.
102. Valverde, J.L. ; Lucas, A. d.; González, M.; Rodríguez, J. F., *Ion-Exchange Equilibria of Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, and Na⁺ Ions on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001. 46(6): p. 1404-1409.
103. Carmona, M. ; Warchoń, J.; Lucas, A. d.; Rodriguez, J. F., *Ion-Exchange Equilibria of Pb²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ Ions for H⁺ on Amberlite IR-120 Resin*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008. 53(6): p. 1325-1331.
104. Pavia, D.L., G.M. Lampman, and G. S.Kriz, *Infrared Spectroscopy*, in *Introduction to Spectroscopy: A Guide for the Students of Organic Chemistry*. 1996, Saunders Golden Sunburst Series - Harcourt Brace College Publishers: Washington. p. 14-95.
105. Lopes, C.B. ; Pereira, E.; Lin, Z.; Pato, P.; Otero, M.; Silva, C. M.; Rocha, J.; Duarte, A. C , *Fixed-bed removal of Hg²⁺ from contaminated water by microporous titanossilicate ETS-4: Experimental and theoretical breakthrough curves*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. 145(1-3): p. 32-40.

106. Skoog, D.A., D.M. West, and F.J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7 ed. 1996, Philadelphia: Saunders College Publishing. 611-637.
107. Christian, G.D., *Analytical Chemistry*. 5 ed. 1994, New York: John Wiley & Sons, Inc.
108. Haghtalab, A. and K. Peyvandi, *Electrolyte-UNIQUAC-NRF model for the correlation of the mean activity coefficient of electrolyte solutions*. Fluid Phase Equilibria, 2009. 281(2): p. 163-171.
109. Marcus, Y., *Ion Properties*. 3 ed. 1997, New York: Marcel Dekker, Inc.

Anexo A – Propriedades do Mercúrio

Tabela 1 – Propriedades do Mercúrio [3].

Características gerais	
Nome	Mercúrio
Símbolo	Hg
Número Atômico	80
Aparência	Prateado 
Série química	Metais de Transição
Grupo	12
Período	6
Bloco	D
Peso Molecular	$200.59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Configuração electrónica	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Propriedades físicas	
Fase	Líquida
Densidade	$13.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} @ 293K$
Ponto de fusão	$234.3K$
Ponto de ebulição	$630.4K$
Ponto crítico	$1750K, 172.00MPa$
Entalpia de fusão	$2.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Entalpia de vaporização	$59.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Calor específico	$27.983J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} @ 293K$
Pressão de vapor	$1Pa @ 293K$
Propriedades atômicas	
Estrutura cristalina	Romboédrica
Estado de oxidação	+2 ; +1 ; 0
Electronegatividade	2.00 (Escala de Pauling)
1º Potencial de ionização	$1007.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2º Potencial de ionização	$1810 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3º Potencial de ionização	$3300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Raio atômico	150 pm
Raio covalente	149 pm
Raio de Van der Waals	155 pm
Raio iónico (Hg^{2+})	110 pm

Anexo B – Escala de concentrações

Escala de molalidade:

A molalidade, m_i , é definida como o número de moles, n_i , de soluto i por kg de solvente s :

$$m_i = \frac{n_i}{\sum_{s=1}^{n_{solv}} n_s M_s}$$

onde n_s é o número de moles do solvente s , M_s é a sua massa molecular em kg.mol^{-1} e n_{solv} é o número total de solventes em solução.

Em soluções diluídas de electrólitos, a concentração de soluto é normalmente expressa em molalidade, no entanto, não é conveniente a sua utilização em soluções concentradas, uma vez que tende para infinito à medida que a razão solvente/soluto tende para zero [61].

Escala de molaridade:

A molaridade, c_i , é definida como o número de moles de soluto i por litro de solução:

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

Escala de fracção molar:

A fracção molar, x_i , é definida como o número de moles, n_i , de soluto i por mole de das espécies em solução (solutos e solventes):

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n_c} n_i}$$

onde n_c é o número de componentes na solução.

Esta é a escala mais utilizada quando se trata de soluções de não electrólitos.

Em termodinâmica de electrólitos é bastante frequente adoptar base sem soluto, quando se usa a fracção molar do solvente, definida de acordo com:

$$x'_s = \frac{n_s}{\sum_{s=1}^{n_{solv}} n_s}$$

onde n_s é o número de moles do solvente e n_{solv} é o número total de solventes em solução.

As conversões entre escalas diferentes são derivadas facilmente, e estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 1 - Conversão entre diferentes escalas de concentração.

		Para:	m_i	c_i	x_i
De:	m_i	-		$\frac{\rho m_i}{1 + \sum_{s=1}^{n_{soh}} m_s M_s}$	$\frac{m_i}{\sum_{l=1}^{n_c} m_l + 1} \bigg/ \frac{\sum_{s=1}^{n_{soh}} x'_s M_s}{\sum_{s=1}^{n_{soh}} x'_s M_s}$
	c_i	$\frac{c_i}{\rho - \sum_{l=1}^{n_{soh}} c_l M_l}$	-		$\frac{c_i}{\sum_{l=1}^{n_c} c_l + \frac{\rho - \sum_{l=1}^{n_c} c_l M_l}{\sum_{s=1}^{n_{soh}} x'_s M_s}}$
	x_i	$\frac{x_i}{\sum_{s=1}^{n_{soh}} x_s M_s}$	$\frac{\rho x_i}{\sum_{i=1}^{n_{exp}} x_i M_i}$	-	

Anexo C – Conversão de coeficientes de actividade

Neste Anexo apresenta-se na Tabela 10 a conversão de coeficientes de actividade entre diferentes escalas:

Tabela 1 - Conversão entre coeficientes de actividade assimétricos em diferentes escalas de concentração.

	Para:	γ_i^m	γ_i^c	γ_i^x
De:	γ_i^m	-	$\frac{\rho}{\rho_0} \left(1 + \sum_{l=1}^{n_c} m_l M_l \right) \gamma_i^m$	$\left(1 + \sum_{l=1}^{n_c} m_l \sum_{s=1}^{n_{soh}} x_s' M_s \right) \gamma_i^m$
	γ_i^c	$\frac{\rho - \sum_{l=1}^{n_c} c_l M_l}{\rho_0} \gamma_i^c$	-	$\frac{\sum_{l=1}^{n_c} c_l + \sum_{s=1}^{n_{soh}} x_s' M_s + \rho - \sum_{l=1}^{n_c} c_l M_l}{\rho_0} \gamma_i^c$
	γ_i^x	$\frac{\sum_{s=1}^{n_{soh}} x_s M_s}{\sum_{s=1}^{n_{soh}} x_s' M_s} \gamma_i^x$	$\frac{\rho_0}{\rho} \frac{\sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i M_i}{\sum_{s=1}^{n_{soh}} x_s' M_s} \gamma_i^x$	-

Anexo D – Método analítico de determinação de sódio em solução

Em espectroscopia atômica as amostras são vaporizadas a uma temperatura bastante elevada, decompondo-se em átomos. A absorção ou emissão de radiação aos comprimentos de onda característicos desses átomos pode então ser medida. Devido à sua sensibilidade e à facilidade com que pode analisar-se um grande número de amostras, a espectroscopia atômica é muito utilizada como técnica analítica na indústria e em laboratórios de análises químicas[106, 107]. Na Figura 30 pode ver-se uma representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama.

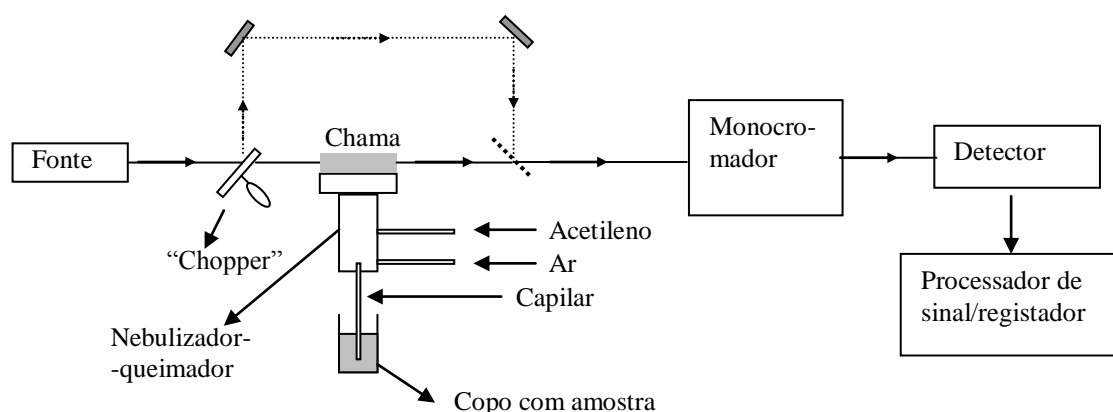


Figura 1 – Modelo esquemático do espectrofotômetro de absorção atômica com a atomização por chama[107].

A amostra é sugada para o nebulizador-queimador por um fluxo de oxidante que passa na extremidade do capilar oposta àquela que está mergulhada na amostra, convertendo a amostra num fino aerossol. O aerossol é misturado com ar, fluxo oxidante, e com acetileno, combustível, num compartimento onde as gotas de maior tamanho que se acumulam na parte de baixo da câmara de nebulização são expelidas por um dreno. As gotículas de menor tamanho são arrastadas para a chama. Uma chama de ar-acetileno atinge uma temperatura no intervalo 2125-2400 °C. Após evaporação do solvente os solutos são volatilizados e dissociados dando origem a átomos[107].

A chama deve estar alinhada com o feixe de radiação proveniente da fonte, emitindo radiação aos comprimentos de onda a que absorvem os átomos do elemento a analisar. Assim, a radiação, ao passar na chama, é parcialmente absorvida por esses átomos, provocando a transição dos mesmos do estado fundamental para um estado excitado. A chama é, portanto, a fonte de energia que permite a atomização dos componentes da amostra e é, simultaneamente, o compartimento da amostra[107].

A radiação não absorvida, após atravessar a chama, passa por um monocromador, chegando, posteriormente, ao detector. O monocromador permite isolar a linha espectral pretendida da banda de radiação, eliminando as outras linhas emitidas pela fonte. Mede-se a absorção pela diferença entre o sinal transmitido na presença e na ausência do elemento a determinar [107].

O monocromador elimina muita da radiação resultante de interferências na emissão de radiação pela chama, resultante do decaimento de moléculas e átomos excitados para um estado de menor energia. No entanto, é necessário o instrumento conter um “chopper” que permite modelar o sinal de saída da fonte, eliminando os efeitos da emissão da chama, de tal forma que a sua intensidade flutue a uma frequência constante [107].

Anexo E – Método analítico de determinação de mercúrio em águas

Nesta secção abordar-se-á mais detalhadamente o funcionamento do espectrómetro de fluorescência atómica com vapor a frio, uma vez que foi utilizado pelo autor deste trabalho para a análise de Hg^{2+} [99].

O espectrómetro pode ser dividido em quatro partes: bombagem, reacção, secagem e a detecção (Figura 31).

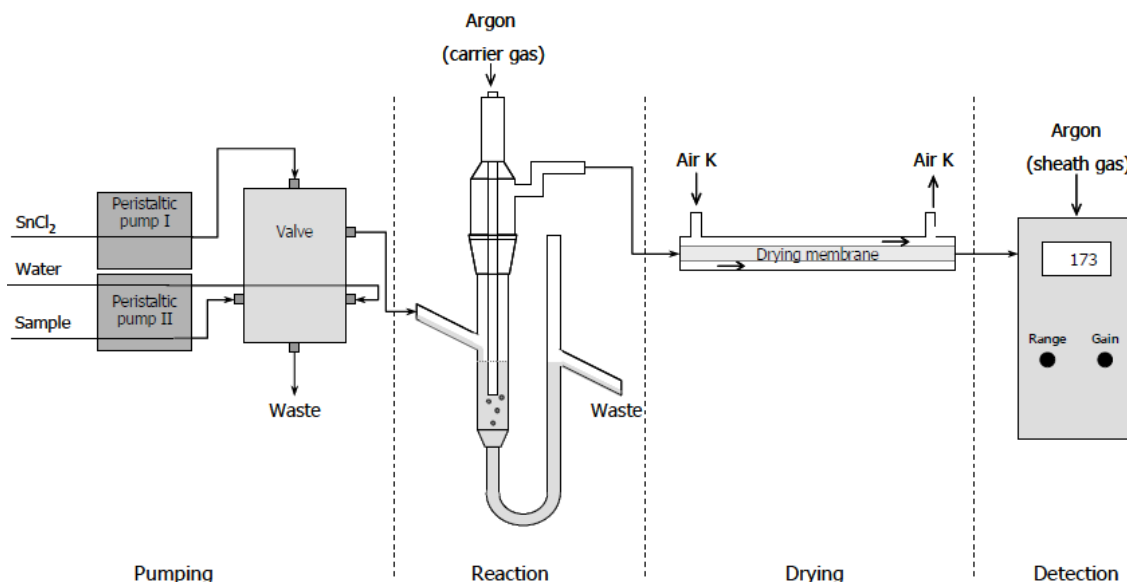


Figura 1 – Modelo do CVA-FS utilizado na determinação das concentrações de mercúrio [99].

Na zona de bombagem estão presentes três correntes de líquidos diferentes (branco, amostra e agente redutor) que são bombeadas por duas bombas peristálticas a velocidades diferentes e constantes. O agente redutor usado é cloreto estanhoso (2% (m/v) em ácido clorídrico 10 % (v/v) e o branco é água ultra-pura (Mili-Q). As soluções são misturadas proporcionalmente na válvula de mistura e o catião mercúrio II (Hg^{2+}) é reduzido à sua forma elementar (Hg^0). Toda a mistura e os gases formados são continuamente bombeados para a zona de reacção onde irá ocorrer uma separação gás - líquido, por borbulhamento de Árgon. Assim, todo o Hg^0 presente é arrastado para uma membrana de secagem, que remove qualquer vestígio de vapor de água com ajuda de Ar K. Finalmente, a quantidade de vapor de mercúrio é analisada e quantificada no detector.

Anexo F – Tabelas com dados da literatura

Nesta Anexo encontra-se os sistemas estudados e os dados utilizados para gerar as isotérmicas tratadas na secção 5.1.

Tabela 1 – Sistemas de permuta iónica estudados neste trabalho.

Case	Sistema	T (K)	NDL	C_t (N)	Ref.
1	$K^+ / Na^+ / Cl^- / \text{clinoptilolite}$	298.15	18	0.05	[84]
2	$Ca^{2+} / K^+ / Cl^- / \text{clinoptilolite}$	298.15	20	0.05	[85]
3	$Ca^{2+} / Na^+ / Cl^- / \text{clinoptilolite}$	298.15	22	0.5	[84]
4		298.15	22	0.005	[84]
5		298.15	19	0.05	[84]
6	$Ca^{2+} / Mg^{2+} / Cl^- / \text{Amberjet 1200H}$	298.15	18	0.1	[101]
7	$Ca^{2+} / K^+ / Cl^- / \text{Amberjet 1200H}$	298.15	15	0.1	[101]
8	$Mg^{2+} / K^+ / Cl^- / \text{Amberjet 1200H}$	298.15	15	0.1	[101]
9	$Ni^{2+} / H^+ / NO_3^- / \text{Amberlite IR - 120}$	283	9	0.1	[103]
10	$Cr^{3+} / H^+ / NO_3^- / \text{Amberlite IR - 120}$	303	9	0.1	[103]
11	$Cu^{2+} / Na^+ / NO_3^- / \text{Amberlite IR - 120}$	303	10	0.05	[102]
12	$Zn^{2+} / Na^+ / NO_3^- / \text{Amberlite IR - 120}$	303	10	0.05	[102]
13	$Cd^{2+} / Na^+ / NO_3^- / \text{Amberlite IR - 120}$	303	12	0.05	[102]
14		303	11	0.1	[102]

Tabela 2 – Dados dos parâmetros do modelo de Pitzer para os sistemas acima estudados [80].

Sistema	β_0	β_1	C^ϕ
$MgCl_2$	0.35235	1.6815	0.005192
KCl	0.04835	0.2122	-0.00084
NaCl	0.0765	0.2664	0.00127
$CaCl_2$	0.3159	1.6140	-0.000349
HNO_3	0.1119	0.3206	-0.001
$Ni(NO_3)_2$	0.3535	1.6049	-0.101
$NaNO_3$	0.0068	0.178	-0.00036
$Cd(NO_3)_2$	0.3820	1.668	-0.00907
$Zn(NO_3)_2$	0.4641	1.691	-0.00554
$Cu(NO_3)_2$	0.4224	1.430	-0.00776

Tabela 3 – Parâmetros binários e ternários do modelo de Pitzer [80].

Sistema	$\Theta_{i,j}$	$\Psi_{i,j,k}$
$\text{Na}^+ / \text{Ca}^{2+} / \text{Cl}^-$	0.07	-0.014
$\text{K}^+ / \text{Ca}^{2+} / \text{Cl}^-$	0.032	-0.025
$\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+} / \text{Cl}^-$	0.07	-0.012

Tabela 4 – Parâmetros estruturais da equação de UNIQUAC [108, 109].

Catão	r	q
Ca^{2+}	0.167	0.307
H^+	0.005	0.028
Mg^{2+}	0.064	0.162
K^+	0.452	0.596
Na^+	0.182	0.326
Ni^{2+}	0.056	0.149
Cd^{2+}	0.147	0.282
Zn^{2+}	0.073	0.176
Cu^{2+}	0.067	0.167
Hg^{2+}	0.182	0.326
Cr^{3+}	0.041	0.120

Tabela 5 – Constantes da correlação de Kester e Pytkowicz [89].

Par	A'	B'
MgCl^+	0.651	-0.011
KCl	-0.491	-0.464
NaCl	-0.537	-1.002
CaCl^+	1.073	-0.442

Anexo G – Resultados detalhados da modelação

Neste Anexo encontram-se compilados nas Tabelas 16 e 17 os resultados detalhados obtidos para a modelação dos dados de equilíbrio da literatura, utilizando as equações de Pitzer e Debye-Hückel, respectivamente.

Tabela 1 – Resultados de equilíbrio calculados por diferentes modelos. Os desvios à idealidade na solução foram estimados pelo modelo de Pitzer.

Caso	Sistema	Força Iónica (mol·kg ⁻¹)	Método Termodinâmico	Modelo no permutador	Associação Iónica	K_B^A	Parâmetro 1 do $\bar{\gamma}_i^\dagger$	Parâmetro 2 do $\bar{\gamma}_i^\dagger$	AARD (%)
1	K ⁺ /Na ⁺ /Cl ⁻ clinoptilolite	0.05	IO	WL	Sim	32.51	1.6698	1.794	1.84
					Não	32.50	1.6698	1.794	1.84
				NRTL	Sim	32.33	-1434.2	-1385.3	1.83
					Não	32.33	-1434.2	-1385.3	1.83
				UNQUAC	Sim	32.83	-81.9	-406.2	1.88
					Não	32.83	-81.9	-406.2	1.88
				MG	Sim	32.26	-1.2252	-1.2338	1.82
					Não	32.26	-1.2252	-1.2338	1.82
			GT	WL	Não	31.47	2.0021	1.4385	1.80
				NRTL	Não		-587.2	-2096.9	1.79
				UNQUAC	Não		96.9	-481.8	1.80
				MG	Não		-1.0757	-1.3069	1.79
2	Ca ²⁺ /K ⁺ /Cl ⁻ clinoptilolite	0.05 - 0.075	IO	WL	Sim	2.24E-04	0.1761	5.6784	13.29
					Não	2.29E-04	0.1766	5.6619	13.30
				NRTL	Sim	2.00E-04	-5859.7	4741.2	16.33
					Não	2.05E-04	-5848.2	4732.9	16.33
				UNQUAC	Sim	1.93E-04	-760.8	760.8	15.00
					Não	1.97E-04	-759.7	759.7	15.01
				MG	Sim	4.79E-04	-2.0288	2.7943	15.65
					Não	4.87E-04	-2.0226	2.7725	15.65
			GT	WL	Não	9.97E-05	1.943	4.040	16.08
				NRTL	Não		-5093.9	-305.6	16.77
				UNQUAC	Não		-711.3	-422.0	15.63
				MG	Não		-3.638	-1.726	18.96
3	Ca ²⁺ /Na ⁺ /Cl ⁻ clinoptilolite	0.50 - 0.75	IO	WL	Não	0.2868	0.189	5.288	8.62
				NRTL	Não	0.2934	-4946.0	3814.9	7.48
				UNQUAC	Não	0.2964	-760.9	109.2	11.09
				MG	Não	0.2873	-2.220	0.491	9.31
4	Ca ²⁺ /Na ⁺ /Cl ⁻ clinoptilolite	0.005 - 0.008	IO	WL	Não	0.0812	2.317	1.382	8.29
				NRTL	Não	0.0801	-97.2	-2769.7	8.18
				UNQUAC	Não	0.0854	-467.8	-539.5	8.24
				MG	Não	0.0763	-0.993	-1.598	7.74
5	Ca ²⁺ /Na ⁺ /Cl ⁻	0.05 - 0.075	IO	WL	Sim	0.2093	0.624	4.876	6.63

clinoptilolite					Não	0.2108	0.624	4.870	6.72				
					NRTL	Sim	0.1918	-5433.3	3917.4	5.61			
						Não	0.1932	-5429.8	3915.6	5.68			
					UNIQUEAC	Sim	0.2467	-900.6	-333.6	6.68			
						Não	0.2482	-899.5	-333.1	6.73			
					MG	Sim	0.2008	-2.504	-0.520	6.62			
						Não	0.2022	-2.501	-0.520	6.71			
					GT	WL	Não	6.512	1.932	8.56			
						NRTL	Não	-1058.2	-5456.7	9.26			
						UNIQUEAC	Não	0.0707	-714.1	-1474.6	6.99		
						MG	Não	-2.641	-3.869	10.16			
6	Ca ²⁺ /Mg ²⁺ /Cl ⁻ Amberjet 1200H	0.15	IO	WL	Sim	3.197	4.3116	0.3432	0.11				
					Não	3.195	4.3114	0.3433	0.11				
				NRTL	Sim	3.592	3575.6	-4526.8	1.62				
					Não	3.589	3575.7	-4526.9	1.62				
				UNIQUEAC	Sim	3.369	903.9	-903.9	2.02				
					Não	3.367	903.9	-903.9	2.07				
				MG	Sim	3.311	-0.4989	-1.6525	1.56				
					Não	3.309	-0.499	-1.6526	1.56				
								GT	WL	Não	4.1669	0.3744	0.11
									NRTL	Não	3418.5	-4386.7	1.73
					UNIQUEAC	Não	3.229	835.0	-833.0	2.49			
					MG	Não	-0.687	-1.5804	1.39				
7	Ca ²⁺ /K ⁺ /Cl ⁻ Amberjet 1200H	0.10 - 0.15	IO	WL	Sim	10.21	2.2922	0.3284	0.23				
					Não	10.40	2.2821	0.3257	0.24				
				NRTL	Sim	10.39	3183.1	-2652.2	0.15				
					Não	10.59	3277.6	-2680.0	0.16				
				UNIQUEAC	Sim	10.20	180.7	-5.96	0.24				
					Não	10.38	185.2	-1.15	0.25				
				MG	Sim	10.50	-0.2275	-0.1981	0.13				
					Não	10.73	-0.2314	-0.1827	0.13				
				8	Mg ²⁺ /K ⁺ /Cl ⁻ Amberjet 1200H	0.10 - 0.15	IO	WL	Sim	22.42	2.0362	0.9390	0.03
									Não	22.76	2.0187	0.9429	0.04
NRTL	Sim	21.93	1593.8					-2823.0	0.05				
	Não	22.27	1539.4					-2776.8	0.05				
UNIQUEAC	Sim	25.90	88290					12186	0.37				
	Não	26.66	9903					18445	0.38				
MG	Sim	20.24	-0.4276					-0.9116	0.08				
	Não	20.66	-0.4336					-0.9011	0.09				
9	Ni ²⁺ /H ⁺ /NO ₃ ⁻ Amberlite IR 120	0.10 - 0.15	IO					WL		22.46	0.8773	1.7626	12.99
								NRTL		22.37	-1898.1	972.9	12.98
				UNIQUEAC	Não	126.0	1105.9	4553.3	15.69				
				MG		22.07	-0.5647	-0.4350	13.03				
10	Cr ³⁺ /H ⁺ /NO ₃ ⁻	0.10 - 0.15	IO	WL	Não	59.81	2.666	1.755	5.60				

Amberlite IR 120				NRTL		58.85	828.1	-3156.9	5.59
				UNIQUAC		133.4	649.4	-1705.9	7.06
				MG		56.24	-1.469	-2.129	5.45
				Ideal	-	62.02	-	-	18.04
11	Cu ²⁺ / Na ⁺ / NO ₃ ⁻ Amberlite IR 120	0,050 - 0,075	IO	WL		1.606	0.374	2.677	3.14
				NRTL	Não	1.558	-2545.7	2179.9	4.08
				UNIQUAC		1.393	5979.3	-160.6	5.89
				MG		1.594	-0.762	-0.279	2.06
12	Zn ²⁺ / Na ⁺ / NO ₃ ⁻ Amberlite IR 120	0,050 - 0,075	IO	WL		1.694	0.276	3.618	3.45
				NRTL	Não	1.638	-3543.8	2993.7	4.89
				UNIQUAC		1.586	-433.9	433.9	7.69
				MG		1.626	-0.907	-0.529	5.05
13	Cd ²⁺ / Na ⁺ / NO ₃ ⁻ Amberlite IR 120	0,050 - 0,075	IO	WL		3.350	0.524	1.490	18.17
				NRTL	Não	3.349	-2201.7	3612.2	18.93
				UNIQUAC		3.355	-103.5	298.7	18.13
				MG		3.724	1.167	-0.292	27.73
14	Cd ²⁺ / Na ⁺ / NO ₃ ⁻ Amberlite IR 120	0,10 - 0,15	IO	WL		2.106	3.166	0.020	5.92
				NRTL	Não	2.068	8173.3	-4140.0	4.15
				UNIQUAC		2.118	6643.3	-340.8	7.81
				MG		2.199	-0.762	0.153	2.62

IO – Ioannidis et al.; GT – Gaines e Thomas; WL – Wilson; MG – Margules; † Parâmetros 1 e 2: Λ_{12} e Λ_{21} (Wilson), $\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22}$ e $\Delta g_{21} = g_{21} - g_{11}$ (NRTL), a_{12} e a_{21} (UNIQUAC), A_{12} e A_{21} (Margules).

Tabela 2 – Resultados de equilíbrio calculados por diferentes modelos. Os desvios à idealidade na solução foram estimados pelo modelo de Debye-Hückel.

Caso	Sistema	Força Iônica (mol·kg ⁻¹)	Modelo no permutador	Associação Iônica	K_B^A	Parâmetro 1 of $\bar{\gamma}_i^\dagger$	Parâmetro 2 of $\bar{\gamma}_i^\dagger$	AARD (%)
1	K ⁺ / Na ⁺ / Cl ⁻ Clinoptilolite	0.05	WL	Sim	32.260	1.667	1.796	1.84
				Não	32.256	1.667	1.796	1.84
			NRTL	Sim	32.083	-1440.3	-1378.4	1.83
				Não	32.083	-1440.3	-1378.4	1.83
			UNIQUAC	Sim	32.576	-82.6	-405.7	1.88
				Não	32.576	-82.6	-405.7	1.88
			MG	Sim	32.018	-1.226	-1.233	1.82
				Não	32.018	-1.226	-1.233	1.82
2	Ca ²⁺ / K ⁺ / Cl ⁻ Clinoptilolite	0,05 - 0,075	WL	Sim	2.37E-04	0.175	5.706	13.29
				Não	2.41E-04	0.176	5.692	13.30
			NRTL	Sim	2.12E-04	5878.9	4754.9	16.35
				Não	2.16E-04	5869.0	4747.8	16.35
			UNIQUAC	Sim	2.04E-04	-762.7	762.7	14.98
				Não	2.08E-04	-761.7	761.7	15.00
			MG	Sim	5.11E-04	-2.040	2.830	15.65
				Não				

				Não	5.19E-04	-2.034	2.811	15.66
5	Ca ²⁺ / Na ⁺ / Cl ⁻ Clinoptilolite	0,05 - 0,075	WL	Sim	0.223	0.641	4.898	6.88
				Não	0.224	0.641	4.893	6.96
			NRTL	Sim	0.204	-5480.2	3928.1	5.86
				Não	0.206	-5476.9	3926.5	5.93
			UNIQAC	Sim	0.264	-910.4	-346.5	6.85
				Não	0.266	-909.4	-346.0	6.89
			MG	Sim	0.213	-2.542	-0.533	6.88
				Não	0.215	-2.539	-0.533	6.95
10	Cr ³⁺ / H ⁺ / NO ₃ ⁻ Amberlite IR 120	0.10 - 0.15	WL		99.28	2.820	1.734	5.72
			NRTL		97.60	-703.4	-3.373	5.70
			UNIQAC	Não	187.9	550.9	-2102.5	7.13
			MG		92.37	-1.465	-2.247	5.54
11	Cu ²⁺ / Na ⁺ / NO ₃ ⁻ Amberlite IR 120	0,050 - 0,075	WL		1.778	0.368	2.717	3.01
			NRTL		1.727	2595.2	2215.2	3.97
			UNIQAC	Não	1.540	5577.4	168.0	5.93
			MG		1.764	-0.768	-0.291	2.06
13	Cd ²⁺ / Na ⁺ / NO ₃ ⁻ Amberlite IR 120	0,050 - 0,075	WL		3.770	0.523	1.505	18.13
			NRTL		3.768	-2237.4	3647.3	18.91
			UNIQAC	Não	3.774	-110.3	296.5	18.09
			MG		4.192	1.689	-0.306	27.79

IO – Ioannidis et al.; GT – Gaines e Thomas; WL – Wilson; MG – Margules; † Parâmetros 1 e 2: Λ_{12} e Λ_{21} (Wilson), $\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22}$ e $\Delta g_{21} = g_{21} - g_{11}$ (NRTL), a_{12} e a_{21} (UNIQAC), A_{12} e A_{21} (Margules).